

THÈSE
PRÉSENTÉE PAR

Michael Wernli

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1

SPÉCIALITÉ ASTROPHYSIQUE

COLLISIONS MOLÉCULAIRES INÉLASTIQUES DANS
L'UNIVERS FROID

NOUVELLES SURFACES DE POTENTIEL ET TAUX DE COLLISION
POUR CO, HC₃N ET H₂O AVEC H₂ ET HE

DATE DE SOUTENANCE : 6 juin 2006

COMPOSITION DU JURY :

Mme Claudine KAHANE	Présidente
Mme Nicole FEAUTRIER	Rapportrice
M. Thierry STOECKLIN	Rapporteur
Mme María Luisa SENENT DIEZ	Examinatrice
M. Pierre VALIRON	Directeur de thèse
M. Laurent WIESENFELD	Co-directeur de thèse
M. Alexandre FAURE	Membre invité

THÈSE PRÉPARÉE AU SEIN DU LABORATOIRE D'ASTROPHYSIQUE,
Observatoire de Grenoble, UJF/CNRS, BP 53, F-38 041 Grenoble CEDEX 9

*Sans l'espérance, on ne trouvera pas l'inespéré, qui
est introuvable et inaccessible.*

HÉRACLITE

Résumé

Avec les progrès instrumentaux des instruments dédiés à l'astronomie réalisés durant les dernières décennies et à venir, toujours plus de molécules sont découvertes, et les spectres obtenus sont de plus en plus précis. Pour interpréter ce foisonnement de données et en déduire les conditions physico-chimiques des milieux astrophysiques observés, il faut donc des données fondamentales sur les processus en jeu, jusqu'au niveau microscopique. En particulier, les collisions inélastiques entre molécules jouent un rôle important dans le peuplement des niveaux quantiques de ro-vibration des molécules qui sont observées. La probabilité pour qu'une molécule passe, par collision, d'un niveau à un autre à une température de milieu fixée est reliée à un nombre, le taux de collision. Vu la diversité des milieux observés, on doit connaître les taux pour une gamme de températures allant de 5 à plusieurs milliers de kelvins. Les expériences ne permettant pas de sonder un domaine aussi vaste, la connaissance des taux repose essentiellement sur les méthodes théoriques. Plusieurs étapes sont nécessaires pour calculer un taux de collision : 1. une surface d'énergie potentielle (calcul *ab initio*), 2. un ajustement analytico-numérique de cette surface, et 3. un calcul de collision donnant une fine description des sections efficaces et de leurs résonances. Pour les sections efficaces, les calculs quantiques exacts étant limités aux basses températures pour des raisons de coût numérique, il faut à plus haute température recourir à des méthodes approchées. Diverses approximations quantiques, ainsi que la méthode Monte Carlo quasi-classique sont employées dans cette thèse.

La précision des taux est ici un des points centraux. Ceci, aussi bien dans la recherche d'un maximum de précision, que dans la caractérisation du besoin et du coût de la précision dans les calculs que nous menons. Sur CO-H₂, système de grand intérêt astrophysique et déjà amplement étudié, nous illustrons l'importance égale des trois étapes précitées du calcul dans la précision finale des taux. Sur HC₃N-H₂, nous parvenons pour la première fois à faire un ajustement du potentiel sur base sphérique, nous permettant un traitement quantique des collisions, lui aussi inédit. De fortes règles de sélection quantiques (absentes au niveau classique) sont observées, qui devraient jouer un rôle dans la modélisation astrophysique de cette molécule. Ces résultats sont en principe transposables à toutes les grosses molécules linéaires. Finalement, nous développons pour H₂O-H₂ une surface de potentiel à neuf dimensions incluant toutes les vibrations. L'ajustement original et précis de cette surface nous permet de statuer sur le choix optimal de géométries internes pour une molécule rigide, ainsi que de calculer des taux de ro-vibration. Plus grands d'un ordre de grandeur que les anciens résultats, ils modifieront l'interprétation des observations, notamment celles à venir menées par le satellite Herschel.

Summary

The advances made in the field of instruments dedicated to astronomy during the last decades and those forthcoming lead to the discovery of an ever growing number of molecules and molecular transitions, the observed spectra becoming more and more precise. To obtain a proper interpretation of this wealth of data and derive physical structure and chemical abundances of the observed media, fundamental data is required to describe the ongoing processes, down to the microscopic scale. In particular, the inelastic collisions between molecules play an important role in the populating of the rovibrational quantum levels which are observed. The probability for a molecule to transit from one state to another via molecular collisions at a given temperature is related to a number, the collisional rate coefficient. The range of physical conditions reigning in astrophysics requires the knowledge of collisional rates between 5 and a few thousand Kelvin. As experiments generally do not cover such a wide range, the knowledge of rates heavily relies on theoretical calculations. The computation of a rate coefficient goes through three steps : 1. A potential energy surface (*ab initio* calculation), 2. an analytic-numeric fit of this surface and 3. a collision calculation giving a precise description of the cross sections and their resonances. For the cross sections, exact quantum calculations are limited to low temperatures because of computational cost limitations. At higher temperatures, one thus has to resort to approximations. Various quantum approximations, as well as Monte Carlo quasi-classical approaches are used in this thesis.

The precision of rate coefficients is one the central points, here. First, through the quest for the maximum precision and second, through the characterization of the need for and cost of precision in the calculations we carry out. CO-H₂ is a widely studied system, of great astrophysical interest. We illustrate through its study the equal importance of the three aforementioned steps in the final precision of rates. On the HC₃N-H₂ system, we succeed for the first time in fitting the potential on a spherical basis set, allowing for a quantum treatment of the collision, also never yet published. Strong selection rules (absent at the classical level) are observed, which should play a role in the astrophysical modeling of this molecule. These results are in principle transferable to any large linear molecule. Finally, we build for the H₂O-H₂ system a nine-dimensional potential energy surface including all vibrations. The original and precise fit of this surface allows us to rule on the optimal choice of internal geometries for a rigid molecule, as well as to compute rovibrational rate coefficients. The latter, being one order of magnitude larger than the previous results, will also modify the interpretation of observations, notably those of the forthcoming Herschel satellite.

Remerciements

Mes premiers remerciements iront tout naturellement à celui sans qui cette thèse n'aurait jamais eu lieu, Pierre Valiron. Pour avoir fait le pari d'embaucher un jeune helvète, l'avoir soutenu et lui avoir transmis tant de choses, en résumé, pour avoir contribué en bonne partie au succès de cette entreprise. Dans les mêmes éloges, j'ajouterai bien évidemment Laurent Wiesenfeld, mon codirecteur et Alexandre Faure, mon collaborateur de tous les jours, et qui jamais n'a rechigné à m'accueillir dans son bureau pour m'expliquer quelque chose ou discuter de tout et de rien. Je remercie aussi Claire Rist pour son aide au début de cette thèse.

Merci à tous les membres de mon jury (pas encore cités) : Thierry Stoecklin et Nicole Feautrier, pour avoir accepté la relecture critique et constructive de ce manuscrit ; Claudine Kahane pour avoir accepté la présidence du jury ; Maria Luisa Senent Diez pour son rôle d'examinatrice.

Merci à tous ceux qui ont contribué à la préparation de mon oral (pas encore cités) : Vanessa, Oscar, Emilie, Laëtitia.

Merci à toute l'équipe Astromol et en particulier à sa cheffe Cecilia Ceccarelli pour nos sempiternels « tuesday lunch meetings », toujours pleins de bonne humeur. Cette alliance entre théoriciens et modélisateurs/observateurs m'aura grandement aidé à appréhender le cadre et l'utilité astrophysique de mon travail.

Merci aux diverses personnes avec qui j'ai pu collaborer, parmi lesquelles Piotr Jankowski, Krzysztof Szalewicz et Jonathan Tennyson.

Merci au LAOG, lieu et structure d'accueil de cette thèse, mais plus que cela, un laboratoire à l'ambiance exceptionnelle et où il a toujours fait bon venir travailler. Puisse cet état d'esprit perdurer.

Merci au ministère national de l'enseignement supérieur et de la recherche, pour avoir financé cette thèse.

Il est bien évidemment deux autres personnes sans qui rien de tout cela ne serait arrivé : ma mère Erika et mon père Gilbert. Merci du fond du cœur pour tout. Pour m'avoir soutenu, financé et encouragé et plein d'autres choses, petites et grandes. A ces remerciements familiaux, j'ajouterais mon frère David et ma sœur Iska pour avoir contribué à rendre les week-ends en Suisse gastronomiques ou ludiques, et pour des échanges d'e-mails parfois endiablés. Dans ce cercle, j'inclurai encore divers amis proches de ma famille : Marlise, Claudine, Julien et Delphine Huber (Ubère!).

Merci aux membres de l'Héliopolis snooker pour les soirées et week-ends passés au club ou ailleurs en France.

Merci aux Suisses Sylvain, Claude et Sascha, aussi sources d'équilibre et du plaisir de « rentrer au pays ».

Merci à tous les thésards du LAOG, dont certains sont devenus de véritables amis. Mention particulière à Myriam, Guillaume et Clément pour une raison commune que les intéressés reconnaîtront sans peine par recoupement.

A Gwen pour les randonnées en roller.

Encore une fois à Oscar, Vanessa et Laëtitia, pour tant de bons moments passés ensemble durant la fin de cette thèse.

A Lucas et Eric pour les mêmes raisons, mais à d'autres moments, et pour avoir notamment partagé des moments musicaux inoubliables.

A Andrea et Lise, pour des vacances au soleil ou à la neige, et pour des week-ends musicaux ou sportifs toujours hauts en couleur.

A Bérangère pour m'avoir fourni des conseils et des modèles de rédaction sur ce manuscrit mais surtout, pour avoir toujours été disponible et m'avoir soutenu en véritable amie. Amitié, chose qui m'étonnera toujours, que nous aurons su entretenir et même renforcer en faisant fi de la distance, au gré de nos échanges épistolaires.

Merci enfin à tous ceux, nombreux sans doute, que j'ai omis de nommer mais mériteraient de l'être. Puissent-ils se satisfaire de cette citation collégiale.

Préambule

Cette thèse a pour objet principal l'étude des collisions moléculaires non réactives à basse énergie ($E < 1000 \text{ cm}^{-1}$). Elle est motivée presque uniquement par des objectifs astrophysiques : choix des systèmes, régime collisionnel (température), approximations, sont guidés par cette perspective. Cependant, le travail présenté n'est pas à proprement parler de nature astrophysique : pas de modélisation ou d'observations à se mettre sous la dent dans ce manuscrit ; il s'approche davantage de la physique moléculaire. Les motivations astrophysiques de ce travail seront établies dans l'introduction.

Mais avant cela, il convient de le situer dans le contexte temporel, car les sujets traités furent en partie dépendants de ce cadre.

Contexte chronologique

D'un point de vue chronologique, cette thèse se situe dans la phase préparatoire de deux grands instruments consacrés au domaine submillimétrique. Le premier, Herschel (ou HSO¹), sera un observatoire spatial avec pour objectifs scientifiques les questions de formation stellaire et galactique. C'est une mission de l'agence spatiale européenne (ESA). Il sera équipé en sorte de pouvoir fournir imagerie spectrométrique et spectroscopie dans le domaine infrarouge et submillimétrique (de 57 à 670 μm). Il sera situé au point de Lagrange L2 Terre-Soleil. Son lancement est prévu en 2008, et la mission devrait durer trois ans. A garder en mémoire pour la suite, l'étude de l'eau est un des programme-clé de cette mission.

Le second grand instrument, légèrement plus éloigné dans le temps, est le projet ALMA². C'est un projet d'interféromètre gigantesque d'une soixantaine de radiotélescopes mobiles de 7 et 12 mètres de diamètre chacun, situés sur le plateau d'Atacama, au Chili. Le projet est un consortium des agences spatiales européenne, américaine et nipponne. Du point de vue moléculaire, il permettra notamment d'observer quantité de raies, et même des raies extragalactiques de CO et HCN. Rappelons que la présence de molécules dans l'atmosphère terrestre bloque par absorption une partie du signal que nous pourrions recevoir de l'extérieur. Ainsi, la présence d'eau en quantité rend son observation depuis le sol difficile. Les molécules sont aussi décelables par l'observation de leurs isotopomères, qui n'ayant pas les mêmes fréquences de transition, ne sont pas toujours victimes de l'absorption atmosphérique. ALMA sera suffisamment performant pour observer ces isotopomères. La résolution spectrale inégalée de l'instrument nous fournira des spectres extrêmement riches, qui nécessiteront eux aussi quantité de données moléculaires pour pouvoir être interprétés.

¹acronyme de *Herschel space observatory*

²acronyme de *Atacama large millimeter array*

Plus d'informations concernant ces deux missions sont disponibles dans le *proceeding* (170), p. 1-68, notamment.

Le travail ne manque donc pas en astrophysique moléculaire, en prévision des futures observations de ces deux instruments, notamment. Cela a conduit en 2004 à la création d'un réseau européen (FP6) dans cette thématique, le réseau *Molecular Universe* (6). C'est dans le cadre de ce réseau qu'a été désignée une liste de molécules prioritaires à étudier théoriquement ou en laboratoire. Il y a en effet beaucoup de molécules pour lesquelles les données sont imprécises (parce que trop vieilles) ou laconiques, voire même pire : inexistantes. L'équipe grenobloise (astromol, théoriciens et observateurs/modélisateurs) prenant part active à ce réseau, le choix des systèmes moléculaires étudiés dans cette thèse, et plus généralement dans l'équipe, fut et reste donc grandement orienté par cette liste de molécules.

Plan

Le manuscrit est structuré comme suit. Une introduction générale situe le sujet de la thèse dans la problématique astrophysique et résume l'état actuel de la compréhension de physico-chimie du milieu interstellaire. On y pose également les objectifs de la thèse. Un chapitre théorique (chapitre 2) rappelle ensuite tous les outils dont nous nous servons au cours de la thèse, du calcul de surface de potentiel jusqu'aux taux de collision. Aucun résultat n'y est présenté. Le chapitre suivant (chapitre 3) traite les aspects de calcul et d'ajustement de surfaces de potentiel sur plusieurs systèmes moléculaires. Le chapitre 4 parle des calculs de taux de collision sur ces mêmes systèmes. Ces deux chapitres ne considèrent que les collisions entre molécules rigides. Le dernier chapitre du corpus va au-delà de l'approximation rigide, et considère l'influence des vibrations internes sur différents aspects du calcul de collision pour un système particulier : $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$. Le manuscrit s'achève sur une synthèse des résultats acquis au cours de ces quelque trois ans, suivie d'une perspective du sujet.

Guide de lecture

L'introduction et le chapitre 2 sont des mises en contexte et des rappels théoriques, respectivement. De même, les premières parties des chapitres 3 et 4 sont de nature théorique. Le lecteur familier avec ces notions ou intéressé seulement aux résultats pourra à loisir se plonger directement dans la lecture des deuxième parties de ces deux chapitres, et celle du chapitre 5.

Table des matières

Résumé	iv
Remerciements	vii
Préambule	ix
Acronymes et unités	5
1 Introduction	13
1.1 Introduction générale	13
1.2 Historique	14
1.3 Milieux moléculaires	15
1.3.1 Comètes	15
1.3.2 Univers jeune	15
1.3.3 Enveloppes d'étoiles froides	16
1.3.4 Processus circumstellaires	16
1.3.5 Milieu interstellaire	17
1.4 Chimie	18
1.4.1 Chimie en phase gazeuse	18
1.4.2 Chimie sur les grains	19
1.4.3 Etat des connaissances	20
1.4.4 Quoi ensuite ?	20
1.5 Hydrogène moléculaire	21
1.5.1 Formation	21
1.5.2 Spectroscopie	22
1.6 Transfert radiatif	23
1.6.1 Principes et équations	24
1.6.2 Résolution du transfert radiatif	26
1.6.3 Masers	27
1.7 Taux de collision	27
1.8 Quelles molécules ?	28
1.8.1 CO	28
1.8.2 HC ₃ N	29
1.8.3 H ₂ O	29

2	Des surfaces de potentiel aux taux de collision	35
2.1	Introduction	35
2.1.1	Approximation de Born-Oppenheimer	36
2.2	Surfaces de potentiel	37
2.2.1	Orbitales, déterminants de Slater et fonctions de base	38
2.2.2	Méthode de Hartree-Fock	40
2.2.3	Corrélation électronique	40
2.2.4	Condition de <i>cusp</i> interélectronique	41
2.2.5	L'approche explicitement corrélée	42
2.2.6	Construction d'une SEP intermoléculaire	42
2.2.7	Physique de la SEP intermoléculaire	45
2.3	Éléments de spectroscopie moléculaire	47
2.3.1	Rotateur linéaire	47
2.3.2	Rotateur non linéaire	48
2.3.3	Vibration	50
2.4	Théorie de collision	51
2.4.1	Formalisme de collision quantique	51
2.4.2	Approximations de découplage	53
2.4.3	Formalisme de collision classique	55
2.5	Validation de l'approche numérique	58
3	Potentiels d'interaction entre molécules rigides	63
3.1	Introduction	63
3.2	Représentation globale d'une surface	64
3.2.1	Système de coordonnées	64
3.2.2	Ajustement	65
3.3	Symétrie d'inversion	67
3.4	Coefficients radiaux de l'ajustement	68
3.4.1	Interprétation multipolaire	68
3.4.2	Inter/extrapolation	68
3.5	Validité et qualité d'un ajustement ?	70
3.6	Bâton-atome	72
3.6.1	CO-He	72
3.6.2	HC ₃ N-He	73
3.7	Bâton-bâton	81
3.7.1	CO-H ₂	81
3.7.2	HC ₃ N-H ₂	83
3.8	Toupies symétriques	87
3.9	Toupie asymétrique-atome	87
3.10	Toupie asymétrique-bâton	88
3.10.1	H ₂ O-H ₂	88
3.11	Synthèse	91
3.11.1	Synthèse de mes résultats	92

4	Collisions (entre molécules rigides)	95
4.1	Introduction	95
4.2	Le code de collision	97
4.2.1	Base rotationnelle	97
4.2.2	Propagateur	98
4.2.3	Critère de convergence	99
4.2.4	Potentiel : VRTP vs potenl	100
4.2.5	Temps de calcul	100
4.3	Résultats	101
4.4	Bâton-atome	101
4.4.1	CO-He	101
4.4.2	HC ₃ N-He	102
4.5	Bâton-bâton	105
4.5.1	CO-H ₂	105
4.5.2	HC ₃ N-H ₂	107
4.6	Bâton-atome vs bâton-bâton	113
4.7	Des résonances	113
4.8	Synthèse et perspectives	115
4.8.1	Synthèse de mes résultats	115
4.8.2	Perspectives	116
5	Au-delà du modèle <i>rigid body</i> : H₂O–H₂	121
5.1	Introduction	121
5.1.1	Quels états?	122
5.1.2	Coordonnées internes	123
5.2	La surface de potentiel 9d	123
5.2.1	Calcul de la surface	123
5.2.2	Ajustement de la surface	125
5.2.3	Coefficients de l'ajustement	129
5.2.4	Le potentiel 9d comme correction au potentiel 5d	131
5.2.5	Surface explicitement moyennée <i>vs</i> surface moyennée par IS	133
5.2.6	Topologie de $V = V_{ref} + V_{cal} + \langle \delta_{9d} \rangle_0$	133
5.2.7	Synthèse : choix des géométries internes pour les calculs <i>rigid body</i>	138
5.3	Le complexe de van der Waals	139
5.3.1	Motivations	139
5.3.2	Méthode et modèle	140
5.3.3	Résultats	141
5.4	Isotopes	142
5.5	Désexcitation vibrationnelle de l'eau : modèle du <i>rigid bender</i>	144
5.5.1	Résultats	144
5.6	Matrice de couplages vibrationnels	145
5.7	Conclusion	147
6	Conclusion et perspectives	151
6.1	Synthèse des résultats de la thèse	151
6.1.1	HC ₃ N-H ₂	152
6.1.2	Choix des géométries internes	153

6.1.3	Rovibration de l'eau	153
6.2	Perspectives	153
Bibliographie		157
A Annexes du chapitre 3		167
A.1	Code de couleur pour représenter les atomes	167
A.2	Fonctions génériques d'algèbre angulaire	167
A.2.1	Polynômes de Legendre	167
A.2.2	Harmoniques sphériques et polynômes de Legendre associés	168
A.2.3	Matrices de Wigner	168
A.3	HC ₃ N-H ₂ : le potentiel à partir de cinq termes	169
Annexes		167
B Annexes du chapitre 4		173
B.1	HC ₃ N-H ₂ (J=0) : taux de collision quantiques	173
C Annexes du chapitre 5		177
C.1	Développement du potentiel 9d dans le système <i>body-fixed</i> 2	177
C.1.1	Préambule	177
C.1.2	Les symétries du potentiel	178
C.1.3	Synthèse	180
C.1.4	Formules d'ajustement	181
C.2	Dérivées du potentiel dans un repère <i>space-fixed</i>	183
C.3	Réalité de la base	185
C.4	Algorithme de Krylov	188
C.4.1	Etats excités	189
C.4.2	Convergence et précision de l'algorithme	189
C.5	Changement de coordonnées pour les espèces isotopées	190
D Annexes du chapitre 4		193
D.1	Table des avancées	193
E Publications		195
E.1	Introduction	195
E.2	H ₂ O-H ₂ , premier article, JCP 2005 communication	197
E.2.1	Note	197
E.2.2	Résumé et références	197
E.3	H ₂ O-H ₂ , deuxième article, JCP 2005	203
E.3.1	Résumé et références	203
E.4	CO-H ₂ , A&A 2006	213
E.4.1	Résumé et références	213
E.5	Proceeding (à referee) de Pacificchem 2005	223
E.5.1	Résumé et références	223
E.6	H ₂ O-H ₂ , 3ème article, JCP 2006	233

E.6.1	Résumé et références	233
E.7	HC ₃ N, taux de rotations, A&A 2006	239
E.7.1	Résumé et références	239

Liste des acronymes et unités

Acronymes

- MIS** Milieu interstellaire. En anglais, son équivalent est ISM, pour *interstellar medium*.
- SEP** Surface d'énergie potentielle. En anglais, PES. C'est une fonction de toutes les coordonnées inter (et parfois intra) moléculaires, qui décrit l'énergie d'interaction d'un système dans un état électronique fixé ;
- IS** *Importance sampling*. Technique de choix de géométries inter- ou intra-moléculaires pour un calcul *ab initio*, suivant une loi de distribution physique : points répartis uniformément sur une sphère, ou géométries internes distribuées selon leur probabilité d'occurrence
- BSSE** *Basis set superposition error* erreur de superposition de base. Erreur qui intervient dans les calculs *ab initio* supermoléculaires quand deux bases moléculaires se recouvrent partiellement ;
- CCSD(T)** *Coupled cluster with single, double and non-iterative triple excitations* ; méthode de calcul *ab initio* itérative ;
- R12** Méthode *ab initio* explicitement corrélée, c'est-à-dire incluant la répulsion interélectronique (*cusp*) dans la base ;
- SAPT** *Symmetry adapted perturbation theory* ; méthode de calcul *ab initio* décomposant l'interaction en composantes physiques (induction, dispersion, Coulomb, ...) ;
- MP2, MP4** Møller-Plesset ; méthode de calcul *ab initio* perturbative ;
- CI** Configuration d'interaction ;
- BF** *Body-fixed* ; système de coordonnées lié à la molécule, par opposition à *space fixed* ;
- SF** *Space-fixed* ; système de coordonnées indépendant des corps considérés (« laboratoire »), par opposition à *Body-fixed* ;
- CC** *Close coupling* ; littéralement, couplage proche. Méthode quantique de calculs de collisions, sans approximation autre que la troncation de la base décrivant le mouvement des molécules ;
- CS** *Coupled states approximation* ; Approximation du CC négligeant certains couplages de Coriolis et réduisant ainsi le nombre d'états couplés. Elle fait gagner un facteur 3 à 10, typiquement, dans les temps de calcul ;
- IOS** *Infinite order sudden approximation* ; approximation plus rustique que le CS, négligeant la rotation des molécules pendant la collision. Elle n'est valable que loin du seuil de la transition considérée, mais est entre 10 et 100 fois plus rapide que le CC ;
- vdW** van der Waals ; dans notre cas, c'est le régime d'interaction à moyenne portée, mais cela peut désigner plus génériquement tout complexe moléculaire non réactif ;

RB *Rigid body* ; hypothèse physique considérant les molécules comme rigides, c'est-à-dire sans déplacement relatif des atomes les constituant.

Unités

cm⁻¹ unité d'énergie couramment utilisée en chimie quantique et en spectroscopie, notamment.
1 cm⁻¹ vaut environ 1.439 kelvins, ou encore $4.55634 \cdot 10^{-6}$ hartrees ;

Å angstrøm. Unité de longueur. 1 Å = 10^{-10} m ;

a₀ unité atomique de longueur, appelée aussi rayon de Bohr ou simplement bohr. C'est le rayon classique de l'atome d'hydrogène. 1 a₀ \simeq 0.529177 Å ;

unités atomiques Système d'unités, basé sur des constantes physiques fondamentales.

Longueur : 1 bohr \simeq $5.291 \cdot 10^{-11}$ m (cf. ci-dessus) ;

masse : masse au repos de l'électron \simeq $9.109 \cdot 10^{-31}$ kg ;

charge : charge du proton \simeq $1.602 \cdot 10^{-19}$ C ;

moment angulaire : constante de Dirac $\hbar \simeq$ $1.055 \cdot 10^{-34}$ Js ;

énergie : 1 hartree \simeq $4.360 \cdot 10^{-18}$ J ;

uma unité de masse atomique. Défini comme le douzième de la masse du carbone 12. 1 uma \simeq $1.6605 \cdot 10^{-27}$ kg ;

masse solaire Unité de masse utilisée pour les objets astrophysiques de grande dimension, équivalant à $\sim 1.989 \cdot 10^{30}$ kg.

The White Rabbit put on his spectacles: 'Where shall I begin, please, your Majesty?' he asked. 'Begin at the beginning,' the King said gravely, 'and go on till you come to the end: then stop.'

LEWIS CARROLL
Alice's adventures in Wonderland

Chapitre 1

Introduction

Sommaire

1.1	Introduction générale	13
1.2	Historique	14
1.3	Milieus moléculaires	15
1.3.1	Comètes	15
1.3.2	Univers jeune	15
1.3.3	Enveloppes d'étoiles froides	16
1.3.4	Processus circumstellaires	16
1.3.5	Milieu interstellaire	17
1.4	Chimie	18
1.4.1	Chimie en phase gazeuse	18
1.4.2	Chimie sur les grains	19
1.4.3	Etat des connaissances	20
1.4.4	Quoi ensuite ?	20
1.5	Hydrogène moléculaire	21
1.5.1	Formation	21
1.5.2	Spectroscopie	22
1.6	Transfert radiatif	23
1.6.1	Principes et équations	24
1.6.2	Résolution du transfert radiatif	26
1.6.3	Masers	27
1.7	Taux de collision	27
1.8	Quelles molécules ?	28
1.8.1	CO	28
1.8.2	HC ₃ N	29
1.8.3	H ₂ O	29

1.1 Introduction générale

L'objet de cette thèse est, nous l'avons dit, les collisions moléculaires inélastiques. On touche donc *a priori* à tous les milieux astrophysiques contenant des molécules. Ceci dit, la plupart de ce travail concerne des milieux plutôt froids, jusqu'à une centaine de kelvins environ. Exception à cela : la ro-vibration de l'eau, étudiée au chapitre 5.

Les questions scientifiques qui motivent tous les calculs que nous faisons relèvent de l'évolution physico-chimique de ces milieux. Nous allons voir entre autres que les molécules jouent un rôle prépondérant dans les questions de formation et d'évolution stellaire. Deux phénomènes simultanés sont à investiguer. Le premier est comment les molécules présentes agissent sur la dynamique évolutive du système (disque, proto-étoile, nuage froid, ...). En formation stellaire, elles sont souvent le seul moyen d'évacuer de l'énergie pour permettre une contraction gravitationnelle. Le second phénomène à investiguer est comment le système agit lui-même sur la composition et les abondances des espèces chimiques observées. Plus hardi mais non moins intéressant, on essaie aussi de comprendre comment la complexité chimique pourrait se développer pour en arriver à ce que nous trouvons dans le système solaire, et particulièrement sur Terre.

Mais avant d'entrer dans la problématique à proprement parler, commençons par poser le contexte astrophysique de travail, d'abord par un historique de la détection des molécules hors du système solaire. Ensuite de cela, nous passerons au descriptif des milieux moléculaires dans lesquels les grandeurs physiques que nous calculerons trouveront leur pertinence. Les sources utilisées ici sont essentiellement (162; 169; 80).

1.2 Historique

Historiquement, la détection des premières molécules hors du système solaire s'étale sur cinq ans : d'abord observations en absorption inexplicées en 1934 et 1936 (121; 122). Il fut rapidement compris que ces raies n'étaient pas d'origine atomique. Leur origine moléculaire fut en premier suggérée par Russell, en 1935 (148). En 1937, Swings et Rosenfeld (159) trouvèrent une concordance théorique avec des transitions électroniques de molécules diatomiques. Finalement, les travaux observationnels de McKellar (120) permirent d'attribuer définitivement certaines raies aux molécules CH, CH⁺ et CN. Petite anecdote intéressante : avec l'observation de transitions électroniques de CN, il fut établi que « la température effective du milieu interstellaire est de 3K » (120; 13). Ainsi, ces premiers observateurs de molécules avaient déterminé sans le savoir la température du bruit de fond cosmologique, qui allait mettre 25 ans de plus à être découvert.

Pendant une bonne vingtaine d'années, l'intérêt pour les molécules retomba, et aucune nouvelle espèce autre que ces quelques premières diatomiques ne fut découverte. Cependant, une réelle révolution pour l'astrophysique moléculaire se produisait avec l'avènement d'une nouvelle discipline, la radioastronomie. On s'aventurait dans une gamme de fréquences encore inexploitées, propre à sonder les transitions rotationnelles des molécules. En 1963, OH fut ainsi découvert (167). On crut pendant un moment que seules pouvaient exister des molécules diatomiques dans un environnement aussi hostile que le milieu interstellaire. Cependant, les premiers développements instrumentaux permirent de nouvelles détections, de molécules plus complexes (eau (43), ammoniac (44), formaldéhyde (153), puis CO (172)). L'hydrogène moléculaire fut aussi détecté en 1970 (34). Vinrent ensuite de nouveaux récepteurs, ouverts sur la gamme de fréquences 100-200 GHz, qui permirent l'observation d'une multitude de nouvelles raies rotationnelles, et donc de nouvelles molécules de plus en plus complexes, à une allure rapide. Cette gamme de fréquences correspond effectivement à un domaine de transitions rotationnelles de beaucoup de molécules.

A ce jour, plus de 120 molécules et ions moléculaires différents ont été observés¹, et la liste ne cesse de s'accroître avec la sensibilité croissante des instruments et les progrès expérimentaux et théoriques permettant l'assignation des raies observées à de nouvelles molécules. A ce chiffre

¹Voir par exemple (169) pour une liste exhaustive. Voir aussi (1) pour la bibliographie des premières détections.

s'ajoutent toutes les espèces isotopées observées.

1.3 Milieux moléculaires

Par le petit historique qui précède, on a déjà une saveur de la diversité des milieux moléculaires. Mais tâchons ici d'être plus exhaustifs, avec un bref descriptif des diverses classes de milieux, et de leurs caractéristiques physico-chimiques. Nous ne parlerons ici guère du système solaire, exception faite des comètes (pour les raisons exposées ci-dessous).

1.3.1 Comètes

Dans le système solaire, les comètes sont sujet d'intérêt car étant formées en bonne partie de glace d'eau, on les soupçonne d'être une des sources de l'eau sur Terre. Par ailleurs, elles sont supposées s'être formées aux confins du système solaire, et sont ainsi un lien direct avec le milieu interstellaire. On peut vérifier ces assertions en mesurant les rapports isotopiques, notamment celui de l'hydrogène dans la molécule d'eau (38). L'eau des océans terrestres présente un rapport HDO/H₂O de $1.6 \cdot 10^{-4}$. Pour les comètes, le rapport D/H (essentiellement tiré de l'eau) est de $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ (58), moyenne de mesures de seulement trois comètes : Hale-Bopp, Hyakutake et Halley. Dans la nébuleuse solaire, [HDO/H₂O] = $1.6 \cdot 10^{-5}$ (38). Ces nombres indiquent qu'une part de l'eau présente sur Terre doit avoir été apportée par les comètes. Cependant, le faible échantillon de comètes, de même que leur nature similaire (elles viennent des mêmes régions et sont à courte période) ne permet pas de tirer pour l'instant de conclusions sûres. Il faut attendre des mesures d'autres comètes. La valeur précise de la contribution cométaire à l'eau terrestre reste donc pour l'instant une question ouverte.

Lorsqu'elles s'approchent du soleil, les couches externes des comètes se subliment, ce qui forme leur queue. Dans ce milieu se perdus des collisions entre molécules, mais le partenaire de collision est majoritairement l'eau. Il n'y a pas d'hydrogène moléculaire dans les comètes.

1.3.2 Univers jeune

La chimie de l'univers jeune est particulière, et doit être étudiée à part. La composition de l'univers jeune est en effet très différente de celle d'objets « actuels » comme notre galaxie, par exemple. Dans l'univers en général, les éléments plus lourds que le bore ne sont présents que grâce à leur synthèse par réactions nucléaires au cœur des étoiles. Ainsi, il aura fallu au moins une génération d'étoiles avant que carbone ou oxygène, par exemple, n'existent. Les éléments *transsidériens*² ne sont pas produits par réactions nucléaires exothermiques, et ne peuvent être fabriqués que lors d'explosions de supernovæ. On retrouvait donc seulement hydrogène, hélium, lithium, béryllium et des traces de bore, ainsi que quelques-uns de leurs isotopes, à cette époque.

Il n'existe pas d'observations directes de molécules aussi « vieilles » composées de ces éléments, mais elles sont indispensables pour expliquer la formation des premières étoiles. Pour qu'un effondrement gravitationnel prenne place, il faut un moyen d'évacuer la chaleur, le meilleur moyen étant par radiation. Pour cela, il faut un système dont les niveaux d'énergie soient suffisamment rapprochés par rapport à la température du milieu pour qu'une bonne quantité soient peuplés, et puissent libérer l'énergie excédentaire en se désexcitant. Or, seuls deux types de transitions remplissent ces conditions : celles rotationnelles et celles fines. La séparation des niveaux élec-

²néologisme : plus lourds que le fer

troniques des atomes tels que H ou He est trop importante pour jouer ce rôle. La chimie de l'univers jeune a été beaucoup étudiée par Dalgarno, notamment (102).

Une phase plus significative de la formation des molécules advint environ trois millions d'années après le Big Bang, est conduit à la formation d'hydrogène moléculaire et de LiH. Le lithium n'est pas très abondant, et cette dernière molécule est rare, mais son fort dipôle et ses niveaux de ro-vibration relativement resserrés (pas dans l'absolu, mais en regard de H₂) en font un bon radiateur d'énergie.

Nous reparlerons plus en détail des modes de formation de H₂ dans une section consacrée, mais il convient de mentionner qu'à cette époque, aussi connue sous le nom d'ère de recombinaison, des modèles théoriques (154) montrent que c'est l'association radiative entre deux atomes d'hydrogène, l'un dans son état fondamental et l'autre dans un état électronique excité, qui était la voie dominante de formation. Plus tard, jusqu'à 10 millions d'années, le mécanisme de formation est censé avoir été la création d'abord de H₂⁺ par association radiative (H+H⁺), puis le passage à un H₂ neutre par échange de charge avec un atome d'hydrogène (H₂⁺+H→H₂+H⁺). A la fin de cette ère, de bonnes quantités du cation H⁺ étaient formées (H+e⁻), et H₂ pouvait se former par détachement associatif (H+H⁺→H₂+e⁻).

1.3.3 Enveloppes d'étoiles froides

Jusqu'à quelques milliers de degrés (environ 5000 pour les polyatomiques et 8000 pour les diatomiques), des molécules peuvent se former et exister dans les atmosphères d'étoiles froides. Ces étoiles petites et froides jouent un rôle important, car elles sont peut-être les plus abondantes dans l'univers. En fonction de la composition moléculaire observée de leurs atmosphères, on divise ces étoiles en deux classes : celles riches en oxygène (étoiles M) et celles riches en carbone (étoiles C). Contrairement à la plupart des milieux considérés en astrophysique, la chimie des atmosphères stellaires est essentiellement à l'équilibre thermodynamique, ce qui contribue à former efficacement du CO. Dans les étoiles M, on observe notamment beaucoup d'eau, mais aussi des oxydes de métaux, comme TiO. Des grains se forment aussi dans ces étoiles, mais on ignore beaucoup de leur composition. Les étoiles C ont une chimie beaucoup plus riche, avec plus de polyatomiques. Une autre classe d'objets intéressants sont les naines brunes, qui contiennent beaucoup d'eau et de méthane, qui semblent se substituer au CO aux basses températures rencontrées dans leurs atmosphères.

1.3.4 Processus circumstellaires

Une première classe de tels processus sont les supernovæ³. Contrairement aux autres milieux, les échelles de temps y sont très courtes (quelques mois). L'explosion de la supernova de 1987 a permis de suivre en direct la formation de molécules (CO, SiO, CS, H₃⁺ (47)).

Plus généralement, ce sont jusqu'à 90% de la masse initiale d'une étoile qui peuvent être perdus durant sa vie sous forme de vents et d'éjectats (« outflows ») moléculaires. Il est ainsi commun d'avoir une chimie intéressante dans les environnements circumstellaires. La source IRC+10216 est le « laboratoire » type pour l'étude de la chimie du carbone. Comme dans leurs atmosphères, les étoiles riches en oxygène ont une chimie différente aussi dans leurs environs.

Une autre classe d'environnements – qui présentent l'intérêt de fournir les plus belles images astronomiques – sont les nébuleuses planétaires. Elles comprennent généralement une étoile centrale chaude, entourée d'un gaz sans cesse irradié par les photons UV de cette dernière.

³Leur classement dans cette section est discutable, mais il convenait cependant d'en parler quelque part.

Les couches externes de ce nuage sont elles refroidies à des températures typiques du milieu interstellaire. Les radiations UV sont absorbées et ionisent les couches internes du nuage, ce qui en protège progressivement les couches externes. Cela produit une PDR (région de photodissociation) autour de l'étoile. Plus généralement, on parlera de PDR si on rencontre du carbone ionisé (C^+). Il y a aussi des PDR dans les régions externes des nuages diffus et dans les régions de choc.

Les PDR ont une chimie particulière. La température élevée favorise notamment certaines réactions endothermiques, et certaines molécules n'ont été observées que dans de tels environnements.

1.3.5 Milieu interstellaire

Entre les étoiles, la plus grande part de l'espace est très dilué. Cependant, le peu de matière présent dans ces espaces a une tendance grégaire, puisqu'elle se rassemble pour former des nuages, qui sont ainsi le principal composant du milieu interstellaire (MIS). Ces nuages sont en grande partie moléculaires. L'autre composant, faible en masse ($\sim 1\%$) mais important pour la chimie sont les grains de poussière, particules de dimensions nano à micrométriques, essentiellement composées de carbonates et silicates. On connaît aujourd'hui relativement bien la composition chimique du matériau contenu dans les nuages géants, qui forment la majeure partie (en masse) du MIS.

En première approximation, on peut séparer les nuages en deux classes. Les nuages denses contiennent typiquement quelques dizaines de milliers de particules par centimètre cube, alors que les nuages diffus en contiennent moins d'un millier. Notons qu'il existe bien sûr des classifications plus raffinées (nuages sombres, translucides, *hot cores*, ...), et que les nuages ne sont pas forcément homogènes. Cette séparation rudimentaire permet cependant assez bien de rendre compte de deux chimies différentes.

Nuages diffus

Les nuages diffus ne sont pas suffisamment peuplés en poussières pour qu'il y ait un écrantage de la lumière stellaire les traversant. Leur température est de l'ordre de 50-100 K. Le gaz est principalement de l'hydrogène (moléculaire ou atomique), avec un peu d'hélium, aussi. Les éléments lourds sont sous-représentés dans le gaz, car ils contribuent aussi à composer les particules de poussière. La poussière représente en moyenne 1% de la masse d'un nuage.

L'hydrogène et l'hélium ne peuvent pas être ionisés par les radiations stellaires, pas assez énergétiques. Le nuage est ainsi globalement peu ionisé. Cependant, à cause de son potentiel d'ionisation relativement faible (~ 11.3 eV), presque tout le carbone se trouve ionisé par les radiations ultraviolettes. Cela conduit à un taux d'ionisation global de l'ordre de la densité en carbone, soit $\sim 10^{-4}$, et ces ions jouent un rôle important dans la chimie de ces objets (formation de CH^+ , HCO^+ , ...).

Jusqu'à peu, on croyait que seules les molécules diatomiques étaient présentes dans ce type de nuages, mais on sait à présent que la complexité est plus grande que cela (108; 106; 109; 107).

Nuages denses

La chimie de ces nuages est bien plus complexe que celle des nuages diffus. Les nuages denses sont généralement aussi très grands, l'ensemble gaz et poussière pouvant peser jusqu'à

10^5 masses solaires. Les parts les plus diffuses de ces nuages ne sont pas complètement opaques à la lumière visible, on les qualifie donc de translucides. Les parts les plus denses, opaques à tout rayonnement visible, ont des températures de l'ordre de 10 K. On les qualifie de « cores », ce qui signifie cœurs. Elles sont composées à la large majorité d'hydrogène moléculaire plutôt qu'atomique. Certains nuages, que l'on nomme quiescents, sont plus ou moins stables, mais la plupart sont en effondrement, pour former des étoiles. La détection de molécules dans les régions de formation stellaire est la source principale d'informations sur les conditions physiques et leur évolution.

Le scénario évolutif généralement admis est le suivant. Les premiers stades actifs d'évolution stellaire sont appelés cœurs préstellaires. L'effondrement est encore isotherme, mais une condensation centrale de densité supérieure commence à se former. Dans cette région centrale, les molécules lourdes se condensent à la surface des grains pour former des manteaux de glace, et la phase gazeuse n'est presque plus que de l'hydrogène moléculaire et de l'hélium. Au stade suivant, appelé cœur protostellaire, l'effondrement central devient adiabatique, et une proto-étoile chaude se développe. Aux alentours de cette étoile, les grains se réchauffent et leur manteau s'évapore pour libérer les molécules dans le gaz.

Une cinquantaine de molécules différentes ont été détectées dans le gaz froid des nuages quiescents et les cœurs préstellaires. Ce sont essentiellement des molécules organiques insaturées. La présence d'isomères comme HNC, d'ions moléculaires et de chaînes atypiques atteste la particularité de la chimie en jeu.

La chimie des proto-étoiles, notamment les *hot cores*, exhibe plus d'espèces saturées, méthyle, alcool, formaldéhyde, ... Bien qu'étant intéressante, nous n'en parlerons pas plus ici, car elle se range dans ce que nous avons appelé processus circumstellaires.

La plupart des espèces chimiques ont été découvertes en émission par leurs transitions rotationnelles, en millimétrique ou micro-ondes. Certaines l'ont été en infrarouge par absorption de rayonnement d'étoiles en arrière-plan. On observe aussi, en plus de ces raies bien localisées, des altérations du spectre infrarouge plus imprécises, que l'on associe aux glaces formant le manteau des grains. La glace la plus abondante est celle d'eau. Celle de CO est aussi présente.

1.4 Chimie

Nous nous centrons ici sur la chimie du MIS (régions de formation stellaire incluses), qui est le milieu qui nous concerne directement pour l'application de nos calculs de taux. Commençons donc par lister les processus chimiques pouvant avoir lieu dans le MIS. Voir par exemple (80) pour plus de détails sur la chimie de la formation stellaire.

1.4.1 Chimie en phase gazeuse

Réactions ion-molécule

Ce sont des réactions du type $A + B^+ \rightarrow C + D^+$. L'ion qui s'approche d'une molécule neutre engendre chez celle-ci un dipôle, et une attraction se crée ainsi entre les deux corps. Ces réactions peuvent se produire même à basse température, car la plupart n'ont pas de barrière d'activation. Elles jouent donc un rôle prédominant dans la chimie des milieux froids (81).

Association radiative

Il s'agit de réactions de combinaison directe de deux molécules, accompagnée d'une désexcitation de la molécule formée par émission d'un photon : $A + B \rightarrow AB + h\nu$.

Recombinaison dissociative

Beaucoup de molécules neutres sont formées par réaction avec un électron, qui scinde la molécule-mère en deux sous-produits : $AB^+ + e^- \rightarrow A + B$.

Réactions neutre-neutre

Ces réactions sont très importantes dans les milieux chauds, tels que régions de choc, PDR, ou cœurs chauds. La chimie particulière du MIS fait qu'on y trouve des radicaux⁴, et les réactions entre radicaux n'ont en général pas de barrière d'activation, si bien qu'elles peuvent jouer un rôle aussi à basse température (152). Par contre, les réactions entre espèces saturées ont souvent une barrière d'activation.

Photodissociation et photoionisation

Ce sont là les deux mécanismes principaux de destruction des molécules aux frontières des nuages moléculaires, soumises au rayonnement ultra-violet : $AB + h\nu \rightarrow A + B$ et $A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$.

1.4.2 Chimie sur les grains

La chimie en phase gazeuse ne permet pas de rendre compte à elle seule de la présence et de l'abondance de certaines espèces. L'exemple le plus saisissant est l'hydrogène, qui ne se forme pas en phase gazeuse pour les raisons exposées en 1.5. Le principal mode de formation supposé pour cette molécule est donc la rencontre de deux atomes d'hydrogène à la surface d'un grain, qui sert en quelque sorte de catalyseur à cette rencontre, et permet d'évacuer l'énergie excédentaire de la molécule ainsi formée (36). D'autres molécules, dont par exemple le méthanol, sont supposées se former sur les grains (132). On pense par ailleurs (mais sans détection directe) qu'en plus de glace d'eau et de CO, les grains contiennent aussi des molécules comme N₂, O₂⁵, et peut-être CO₂ (56).

Connaissant assez mal les grains, leur morphologie aussi bien que leur composition exacte, ces mécanismes de formation sont par voie de conséquence aussi mal connus. Les espèces arrivant à la surface du grain rencontreraient leur camarade de réaction piégé en se déplaçant sur la surface soit par effet tunnel, soit par saut thermique, provoqué par exemple par le passage d'un rayon cosmique. Les échelles estimées de temps de visite de tous les sites de piégeage d'un grain dépendent fortement de la masse de l'atome arrivant, mais sont toujours assez faibles devant le temps d'accrétion (temps moyen séparant deux arrivées d'espèces à la surface du grain), en tout cas pour un nuage diffus typique, ce qui plaide en faveur de ce modèle de formation de molécules.

Il y a encore un certain nombre de molécules dont on ne sait pas si elles sont formées en phase gazeuse ou sur les grains. On les observe en phase solide, mais on ne sait pas si c'est parce

⁴Un radical est une molécule insaturée, *i.e.* dont certains électrons ne sont pas appariés.

⁵Cette molécule n'a à ce jour pas encore été détectée en phase gazeuse, et cette absence reste un mystère dans le cadre des modèles actuels, qui en prédisent en quantité non négligeable.

qu'elles se sont accrétées (*déplétées* est l'anglicisme couramment usité) déjà formées ou se sont formées *in situ*. Voir par exemple (123) ou encore (147) pour plus de détails sur la chimie des grains.

1.4.3 Etat des connaissances

Parmi les molécules détectées dans les nuages diffus et denses, il y a aussi une vingtaine d'ions, dont CH^+ , H_3^+ et HCO^+ . Ces ions jouent un rôle-clé dans la chimie en phase gazeuse, spécialement dans les zones froides, à cause de l'absence de barrière d'activation dans les réactions ion-neutre. H_3^+ est notamment un ion crucial pour la formation initiale de beaucoup de molécules, dont OH, une des molécules les plus abondantes dans beaucoup de milieux, et conséquemment, H_2O . Plus généralement, les réactions ion-neutre peuvent former des ions qui, s'ils ne sont pas réactifs avec des neutres, subiront une recombinaison dissociative pour donner des neutres plus petits.

Pour reproduire la chimie, des codes existent, incluant jusqu'à 500 espèces (neutres et ions et leurs isotopomères), et plusieurs milliers de réactions de tous les types décrits ci-dessus. Une des difficultés pour ces codes est que c'est la cinétique de réaction, et pas la thermodynamique, qui dicte ce qui se passe. Il y faudrait donc idéalement connaître les taux pour toutes les réactions en jeu. La chimie des nuages n'atteint jamais l'équilibre de populations, malgré les échelles de temps de plusieurs millions d'années. Actuellement, on arrive à retrouver environ 80% des abondances observées grâce aux modèles de chimie. Un des problèmes est que l'information sur les taux de réaction est très lacunaire. Pour beaucoup de systèmes, on n'a carrément pas de taux. Les principales données sont fournies par les expériences. Cependant, il est difficile de faire des mesures à très basse température, notamment à cause de problèmes de condensation sur les parois. La plupart des résultats sont donc à température normale. On retrouve les taux à basse température par des formules d'extrapolation. Pour tous les systèmes pour lesquels il n'y a pas de taux, on doit se contenter d'approximations tels que taux de Langevin (système ion-neutre) ou taux d'un système analogue, à défaut de calculs précis.

Un autre problème intéressant dont l'explication est fortement débattue est celui du fractionnement isotopique. Il a été constaté que pour beaucoup d'espèces chimiques, le fractionnement isotopique (principalement deutérium à la place d'hydrogène) est plusieurs ordres de grandeur supérieur au rapport cosmique. Pour l'expliquer, il y a essentiellement deux écoles. Une première école (147) défend la thèse de la formation des isotopomères en phase gazeuse, avec un rôle passif des grains. Ils ne sont pas le lieu de réactions chimiques, mais servent uniquement à stocker les molécules pendant un certain temps. Pour l'ammoniac par exemple, les rapports d'intensités des quatre isotopomères sont ainsi reproduits à un facteur 3 près. La seconde (132; 133) fait jouer un rôle actif aux grains comme sites de réactions pour former certaines molécules. De tels modèles (146) parviennent à reproduire assez précisément les fractionnements. Ils ont par contre plus de mal à retrouver les abondances absolues des espèces (152). Ainsi, les deux écoles ont leurs succès et leurs problèmes.

1.4.4 Quoi ensuite ?

Dans la quête de nouvelles molécules, on pense que de grandes molécules organiques existent, et notamment des hydrocarbures polyaromatiques (PAH). Elles représentent un espoir pour expliquer ces parties altérées du spectre (pas seulement infrarouge) que l'on appelle bandes diffuses. Cette hypothèse est toutefois encore sujette à controverse, car le spectre de ces molécules est très mal connu.

Cette quête va donc bon train. On sait déjà qu’avec le HSO et ALMA, de nouvelles espèces seront détectées. Le problème sera alors de les identifier, sachant que l’on n’aura pas forcément l’information théorique requise.

1.5 Hydrogène moléculaire

L’univers est composé à 95% d’hydrogène. Cela implique en particulier que dans presque tous les milieux moléculaires, H_2 est la molécule la plus abondante. Ainsi, pratiquement toute la chimie (hors du système solaire) prend place dans des environnements riches en hydrogène et réducteurs.

Dans cette thèse nous ne considérons que l’hydrogène moléculaire et l’hélium comme partenaires de collision. Mais dans certains milieux, d’autres partenaires de collision peuvent s’avérer importants : l’hydrogène atomique et les électrons sont les principaux. Le choix fait ici est dicté en partie par « l’urgence » : les systèmes à étudier dans le cadre de la préparation à Herschel. Mais c’est surtout parce qu’ayant une structure, H_2 est le partenaire de collision le plus intéressant. L’existence de deux espèces distinctes ortho et para (*vide infra*) est notamment d’un grand intérêt. Notons que ce choix, associé à la gamme de température étudiée, nous confine à certains milieux, et principalement le MIS et les processus circumstellaires.

En ce qui concerne l’hélium, ce n’est certes pas un partenaire de collision négligeable, mais son étude était souvent faite à fins de préparation des calculs avec H_2 , tant du point de vue de la surface d’énergie potentielle que collisionnel.

La prépondérance de l’hydrogène moléculaire rend particulièrement pertinentes sa chimie et sa spectroscopie. Or les deux aspects ne vont pas sans poser quelques difficultés. Voyons lesquelles.

1.5.1 Formation

La question de la formation de H_2 en conditions astrophysiques est un véritable casse-tête. Les densités rencontrées dans le milieu interstellaire, même dans ce que nous nommons nuages denses, sont plusieurs ordres de grandeur plus faibles que le meilleur vide que nous obtenons sur Terre. Un ordre de grandeur typique est de quelques dizaines de milliers de particules par centimètre cube, les températures se situant entre 10 et 100 K, approximativement. Sous ces conditions, les processus à trois corps ont une probabilité d’occurrence tellement faible qu’ils peuvent être négligés. Seules comptent les réactions à deux corps. Toutes ces conditions conduisent à une chimie totalement inédite sur Terre.

Il est difficile de former une molécule par association de deux sous-composants. Un troisième corps est généralement nécessaire pour évacuer l’énergie excédentaire. Il est possible d’évacuer cette énergie par un photon, ce que l’on a appelé plus haut association radiative. Ceci dit, ce processus est extrêmement inefficace et, même à des échelles de temps astrophysiques, est rarement la voie dominante pour former une molécule neutre. Il est maintenant généralement accepté (mais pas rigoureusement prouvé) que dans les nuages moléculaires denses, H_2 se forme sur des grains (36).

Cependant, le besoin de grains pour former H_2 revient à la question de l’oeuf et de la poule. Il faut au moins qu’une génération d’étoiles se soit écoulée avant de former les premiers grains (à cause de leur composition). Mais on pense aussi que pour former les premières étoiles, il fallait des molécules (pour le refroidissement du nuage en contraction). La question est encore

ouverte et sujette à recherches. Si la formation d'une partie du H_2 est explicable par la chimie de l'univers jeune, celle des autres molécules n'entre pas dans ce cadre.

1.5.2 Spectroscopie

Commençons par l'aspect astrophysique, l'observabilité. Etant une molécule homonucléaire, H_2 n'a pas de dipôle permanent. Elle possède par contre des multipôles d'ordre plus haut. Ainsi, les transitions rotationnelles dipolaires, où le nombre quantique de rotation ne change que d'une unité ($\Delta = 1$), sont interdites. Cela rend l'observation de cette molécule très difficile. Bien qu'étant typiquement un milliard de fois plus faibles que les transitions dipolaires, des transitions quadrupolaires ($\Delta J = 2$), ont été observées pour des niveaux très excités (haute température)(61), l'hydrogène moléculaire étant aussi un milliard de fois plus abondant que la plupart des molécules observées. L'hydrogène étant léger, sa constante de rotation est énorme, et son spectre de rotation ne tombe pas dans le domaine radio, mais dans l'infrarouge lointain ou moyen.

Le spectre électronique peut aussi être observé dans des environnements actifs. Dans le milieu interstellaire, la fluorescence de H_2 a été vue dans des régions de chocs et des nuages diffus (126).

Maintenant, un peu de physique moléculaire. L'homonucléarité de H_2 va de pair avec l'existence de deux formes distinctes : para et ortho. Rappelons que les spins (ou isospin, I) des deux noyaux peuvent se combiner de deux façons : soit parallèles pour former un état triplet ($I=1$), soit antiparallèles pour former un état singulet ($I=0$). Comme les deux noyaux sont identiques et sont des fermions, la fonction d'onde de la molécule doit changer de signe lorsqu'on intervertit ces deux noyaux. Si on considère la fonction d'onde nucléaire (avec les spins), on voit (62) que cette permutation associe nombre quantique de rotation et spin total. Les deux doivent avoir même parité. Ainsi les états triplets sont associés à des J impairs. On parle d'ortho H_2 . Les états singulets ont, eux, tous J pair. On parle alors de para H_2 . A cause du non équilibre thermodynamique de la plupart des milieux observés, le rapport ortho/para n'est pas celui des dégénérescences 3 : 1. Mais hélas, on ne peut le contraindre par l'observation. C'est donc une question souvent ouverte. Elle est importante, car on ne sait que mettre dans les modèles de transfert radiatif, alors que cela joue forcément un rôle important. Une partie de l'intérêt de l'étude des collisions avec H_2 est de trouver une molécule qui a un comportement collisionnel différent avec l'une ou l'autre forme. Cela permettrait indirectement de contraindre ce rapport.

On voit ainsi que du point de vue quantique, les transitions dipolaires demanderaient un changement de spin nucléaire total. Or une transition radiative provoquant ce changement n'a lieu que grâce aux couplages magnétiques, tellement faibles que cela prendrait environ l'âge de l'univers. De telles transitions n'interviennent donc que par des réactions d'échange de proton avec des ions H^+ ou H_3^+ , ou en collision avec H dans des milieux chauds (la réaction a une barrière de 5000 K environ).

Retour à la formation de H_2 . La problématique électronique est exactement identique à celle des spins nucléaires. Si deux atomes d'hydrogène dans leur état fondamental s'approchent, il formeront soit un état électronique singulet (noté $^1\Sigma$), soit un état triplet (noté $^3\Sigma$). La courbe de potentiel du triplet est uniquement répulsive (deux électrons de même spin dans le même état ne peuvent coexister, principe de Pauli). Ainsi, il faudrait pour former un H_2 lié une transition radiative pour former l'état singulet. A nouveau, de telles transitions peuvent se produire, mais seulement par interactions magnétiques, et la probabilité associée est très faible.

Si les deux atomes s'approchent en formant l'état singulet, ce sera forcément un état excité de ro-vibration, et l'on retombe sur le problème de l'évacuation de l'énergie excédentaire par

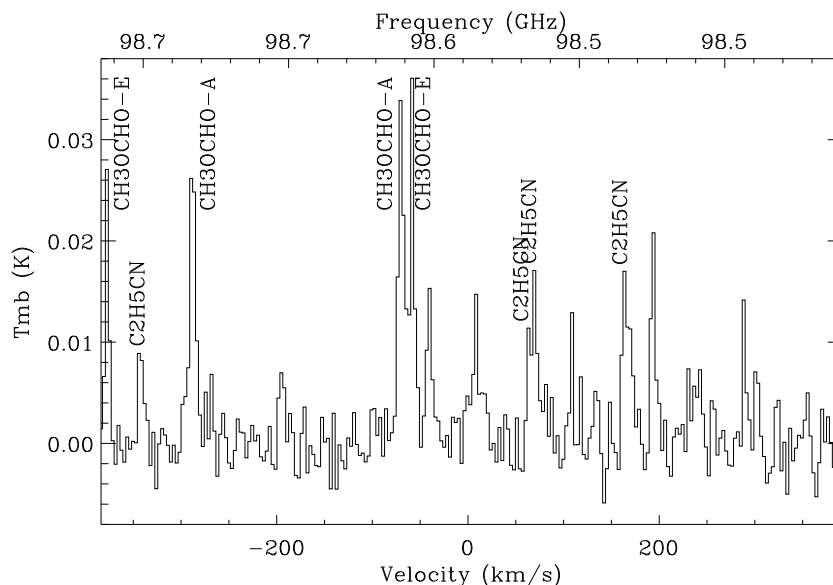


FIG. 1.1 – Exemple de spectre moléculaire en émission. Ici, le spectre du *hot core* IRAS16293-2422, obtenu par le télescope IRAM-30m. Source : (37)

radiation, en l'absence de dipôle, discutée plus haut.

1.6 Transfert radiatif

Nous avons maintenant tous les ingrédients à disposition, molécules et partenaires de collision. Mais comment savons-nous tout cela? En d'autres termes, quel signal recevons-nous des molécules?

Toujours un signal de nature spectroscopique, ça va de soi : raies de transitions entre niveaux moléculaires. Ces transitions sont soit rotationnelles (domaine de fréquences millimétrique, sub-millimétrique et radio), (ro)vibrationnelles (infrarouge proche et moyen), ou électroniques (visible ou UV). On observe aussi des effets liés aux spins électroniques et nucléaires : transitions fines et hyperfines.

L'information brute, c'est donc cela. Un spectre avec des raies en émission ou en absorption. Ces raies ont un profil et une position qui en plus de nous dire (parfois) de quelle molécule il s'agit, nous fournissent quantité d'informations sur le milieu observé : sa vitesse (effet Doppler), mais aussi les conditions physico-chimiques. Deux questions sont reliées à l'observation d'un signal moléculaire.

La première est pourquoi cette raie a été émise. Cela requiert la présence de cette molécule (information sur la chimie) et le peuplement des niveaux observés. Ce peuplement peut se faire de deux façons. Soit par processus radiatifs, soit par collisions avec un autre corpuscule. Cela relève donc des conditions physiques du milieu.

La seconde question est : que se passe-t-il entre la première émission d'un photon et sa détection dans un de nos appareils ? Ce photon peut subir divers heurts dans son cheminement entre la source et l'observateur. Réabsorption, diffusion, ...

Pour comprendre comment le signal émis nous arrive, et pourquoi il a cette forme plutôt

qu'une autre, il faut donc résoudre les équations de transfert du rayonnement dans les milieux traversés par notre signal. C'est là une vaste discipline de l'astrophysique que l'on nomme transfert radiatif. Nous en posons ici quelques bases.

1.6.1 Principes et équations

On considère l'interaction d'un champ de radiation avec les états quantiques de nos corpuscules (atomes ou molécules). L'observable est l'intensité spécifique I_ν ($\text{erg s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ Hz}^{-1} \text{ sr}^{-1}$). L'équation du transfert de cette intensité spécifique à la fréquence ν le long d'un chemin paramétré par s s'écrit :

$$\frac{dI_\nu}{ds} = -\alpha_\nu I_\nu + j_\nu \Leftrightarrow \frac{dI_\nu}{d\tau_\nu} = -I_\nu + S_\nu \quad (1.1)$$

Où $\tau_\nu = \int_0^s \alpha_\nu ds$ est la profondeur optique, α_ν (cm^{-1}) est le coefficient d'absorption, $S_\nu = j_\nu/\alpha_\nu$ est la fonction de source, j_ν ($\text{erg s}^{-1} \text{ cm}^{-3} \text{ Hz}^{-1} \text{ sr}^{-1}$) est le coefficient d'émission. Il existe une solution formelle à l'équation (1.1), qui montre que l'intensité spécifique à une profondeur optique donnée est l'intensité initiale diminuée par l'absorption, plus le terme de source intégré diminué par l'absorption. Pour une profondeur optique infinie, l'intensité se résume au terme de source.

Considérons une molécule linéaire, dans un état singulet de spin $^1\Sigma$, dans un système à deux niveaux (rotationnels, vibrationnels,...) i et j , avec $i < j$. On décrit ces niveaux par leurs fonctions d'onde ψ_i et ψ_j et leurs dégénérescences sont g_i et g_j . Ils sont séparés par une énergie E_{ji} , à laquelle on associe une fréquence de transition ν . Les coefficients d'Einstein sont des propriétés intrinsèques des molécules, et sont définis de la sorte ⁶

$$A_{ji} = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3} |\langle\psi_j|\mu|\psi_i\rangle|^2 \frac{J+1}{2J+3} \quad (1.2)$$

$$B_{ji} = \frac{c^2}{2h\nu^3} A_{ji} \quad (1.3)$$

$$B_{ij} = \frac{g_j}{g_i} B_{ji} \quad (1.4)$$

où μ est l'opérateur moment dipolaire (voir (125), équations 4 à 6 et 13 pour plus de détail). A_{ji} est le coefficient d'émission spontanée, B_{ji} est le coefficient d'émission stimulée, B_{ij} étant le coefficient d'absorption.

Le coefficient d'émission est relié au coefficient d'émission spontanée et au profil de raie $\phi(\nu)$ par

$$j_\nu = \frac{h\nu}{4\pi} n_j A_{ji} \phi(\nu) \quad (1.5)$$

et

$$\alpha_\nu = \frac{h\nu}{4\pi} \phi(\nu) (n_i B_{ij} + n_j B_{ji}) \quad (1.6)$$

avec n_k la population du niveau k .

En plus des trois coefficients d'Einstein qui décrivent les propriétés radiatives, on trouvera dans la suite des coefficients de collision C , qui caractérisent la propension à passer d'un état à un

⁶Numériquement, on a $A \simeq 2.02 \cdot 10^{-6} \nu^3 \mu^2 \frac{J+1}{2J+3} \text{ s}^{-1}$, où ν est en cm^{-1} , et μ en unités atomiques.

autre par collision avec un partenaire donné, à une température fixée. Ces équations font donc le lien entre grandeurs macroscopiques (émissivité, opacité) et paramètres quantiques (coefficients d'émission spontanée, induite, et taux de collision).

On a un problème cyclique, dans le sens où il faut connaître les niveaux de population des états pour obtenir l'intensité, mais la population des états dépend de l'intensité intégrée

$$J = \frac{1}{4\pi} \int I_\nu \phi(\nu) d\nu d\Omega \quad (1.7)$$

par l'intermédiaire de l'équilibre statistique des populations

$$\sum_{j>l} [n_j A_{jl} + (n_j B_{jl} - n_l B_{lj}) J] - \sum_{j<l} [n_l A_{lj} + (n_l B_{lj} - n_j B_{jl}) J] + \sum_j [n_j C_{jl} - n_l C_{lj}] = 0 \quad (1.8)$$

Cette équation, pour chaque niveau l , donne l'équilibre à l'état stationnaire entre processus qui peuplent et qui dépeuplent le niveau. On peut remplacer une des équations par la condition de conservation $\sum n_k = n_{mol}$, pour la densité totale n_{mol} de l'espèce considérée. A l'intensité intégrée, on peut rajouter plusieurs termes : le bruit de fond cosmologique, un rayonnement des poussières, d'autres raies.

L'équation (1.8) montre qu'il y a plusieurs façons de peupler des niveaux : par collision, par désexcitation spontanée ou par excitation/désexcitation induite. Concentrons-nous sur les collisions. Le coefficient de collision est relié à un paramètre plus fondamental, le taux de collision k_{ij} , par la relation suivante

$$C_{ij} = n_{col} k_{ij} \quad (1.9)$$

où n_{mol} est la densité du partenaire de collision (beaucoup plus abondant que les molécules considérées dans l'équation du transfert). Ce taux de collision est lui-même relié à un paramètre plus fondamental, la section efficace de collision σ_{ij} par

$$k_{ij} = \langle \sigma_{ij}(E_{col}) E_{col} \rangle_{f(E_{col})} \quad (1.10)$$

où la moyenne est une certaine fonctionnelle de l'énergie de collision. Nous verrons au chapitre suivant comment calculer sections et taux explicitement.

Mais revenons au transfert radiatif. En fonction de la densité du milieu, il y a plusieurs cas limites. Un nombre caractérise le régime de densité où phénomènes collisionnels et radiatifs sont en compétition. C'est la densité critique, qui pour un état j donné s'écrit

$$n_{cr}(j) = \frac{A(j \rightarrow j-1)}{\sum_{i<j} k(j \rightarrow i)} \quad (1.11)$$

On conçoit bien que ce nombre n'est qu'indicatif, car il isole un état qui normalement est couplé à tous les autres. Cependant, il donne un ordre de grandeur. En première approximation, on peut dire que pour des densités comprises entre plus et moins deux à trois ordres de grandeur de la densité critique, il y aura compétition, et il faudra connaître les taux de collision. Si la densité est suffisamment grande, le milieu est dominé par les collisions, et l'équilibre thermodynamique local (ETL) peut être atteint. Les populations sont alors en rapport boltzmannien. Et si la densité est beaucoup plus faible, on ne peuplera les niveaux que par le rayonnement, ou alors pas du tout.

La table 1.1 donne des ordres de grandeur de densités critiques pour quelques transitions choisies. Cette table fait apparaître plusieurs choses. Les taux de collision sont généralement

	transition	A [s^{-1}]	$\sum_{i<j} k_{ij}$ [cm^3/s]	n_{cr} [cm^{-3}]
CO T=10 K	1-0	7.2(-8)	3.5(-11)	2.0(3)
	2-1	6.9(-7)	1.0(-10)	7(3)
	5-4	1.2(-5)	1.6(-10)	8(4)
	40-39	4.6(-3)	4.4(-13)	1.0(10)
HC ₃ N T=10 K	1-0	4.1(-8)	2.0(-11)	2.0(3)
	2-1	3.9(-7)	9.4(-11)	4(3)
	10-9	5.8(-5)	3.8(-10)	1.5(5)
	20-19	4.8(-4)	5.6(-10)	9(5)
	40-39	3.8(-3)	6.6(-10)	6(6)
ortho H ₂ O T=20 K	1 ₁₀ -1 ₀₁	3.5(-3)	3.3(-11)	1.1(8)
	2 ₁₂ -1 ₀₁	5.6(-2)	5.0(-11)	1.1(9)
	3 ₀₃ -2 ₁₂	5.0(-2)	5.1(-11)	1.0(9)

TAB. 1.1 – Ordre de grandeur des densités critiques pour certaines transitions des trois molécules étudiées dans cette thèse, en collision avec du para H₂. Les nombres entre parenthèses sont les puissances de 10. Les taux de collision variant généralement de moins d’un ordre de grandeur entre 10 et 100 K, seule une température est considérée. Source : LAMDA (12) pour les coefficients A et les taux CO ($J = 40$); les résultats de cette thèse pour les taux de collision HC₃N et CO ($J \leq 5$),(50) pour H₂O.

du même ordre de grandeur, à part si la température est très en-dessous de l’énergie de seuil. La densité critique est donc dominée par le coefficient d’Einstein. Du fait de sa dépendance au carré du dipôle, l’eau, qui a un grand dipôle et des niveaux assez espacés, a des densités critiques énormes. A l’opposé, HC₃N a aussi un grand dipôle, mais des niveaux très resserrés, et donc des densités critiques faibles, qui font que ses niveaux de rotation les plus bas pourront être à l’ETL dans certains milieux. Notons aussi que toutes les densités critiques sont supérieures à 10^3 , ce qui est déjà relativement dense pour le MIS.

Pour les transitions vibrationnelles standard (*i. e.* $\nu \gtrsim 1000$ cm⁻¹), les coefficients A sont plutôt de l’ordre de quelques s⁻¹ et les taux plus petits, si bien que les densités critiques sont plusieurs ordres de grandeur plus grandes qu’ici. Les niveaux de vibration seront ainsi rarement excités par collisions.

1.6.2 Résolution du transfert radiatif

Nous avons vu comment rayonnement et matière se couplent. Il faut traiter simultanément l’équilibre statistique des populations et le transfert de rayonnement. Certaines approximations simplifient cette résolution. On introduit d’abord la notion de probabilité d’échappement $\beta(\tau)$. C’est la probabilité qu’un photon s’échappe le long d’une colonne de gaz de profondeur optique τ . C’est une propriété locale quand bien même τ est une grandeur globale, car un photon est soit absorbé localement, soit il s’échappe du milieu. Le LVG⁷ est une des méthodes pour lesquelles cette notion est pertinente. C’est l’approximation la plus couramment usitée en transfert radiatif (voir (103), p. 40-44). On suppose dans cette approximation que l’on a un milieu uniforme en température et en densité, avec un important gradient de vitesse, gradient lui aussi constant. Le

⁷pour large velocity gradient

grand gradient de vitesse associe la position (ou la profondeur optique) à un décalage Doppler en fréquence. Ainsi, un photon émis sort rapidement de la zone de fréquence où il pourrait être réabsorbé, ce qui justifie donc la notion de probabilité d'échappement.

Récemment, une technique analytique a été développée pour résoudre le problème sous l'hypothèse de la probabilité d'échappement (57). Dans la méthode de la probabilité d'échappement classique, on découple le transfert radiatif et la population des niveaux. On part de populations initiales trouvées dans un cas limite, par exemple l'ETL, et on résout le transfert radiatif pour trouver l'intensité. On injecte ensuite cette intensité dans l'équation d'équilibre des populations, et ainsi de suite. Dans cette nouvelle méthode, on évite justement de découpler les deux parties du problème en employant une solution formelle pour l'intensité, et on obtient une solution analytique du problème sous forme d'équations linéaires, qui lient les populations au rayonnement sans passer par un calcul explicite de l'intensité. Cette méthode surpasse en temps et en précision toutes les méthodes existantes à ce jour.

1.6.3 Masers

A cause du non équilibre thermodynamique des milieux observé, on observe pour nombre de molécules (H_2O , SiO , méthanol, ammoniac) des effets maser (inversion de population par rapport à la population thermodynamique) sur certaines transitions rotationnelles. Nous verrons que les collisions avec H_2 sont à l'origine de ces effets. Les transitions maser fournissent donc des renseignements sur les processus collisionnels dans le MIS. C'est pour elles que le besoin de précision dans les taux est le plus grand.

1.7 Taux de collision

On a donc besoin de taux de collision. Bien. On entre enfin réellement dans le cœur du sujet de cette thèse. Une chose frappe l'esprit à propos du calcul des taux. C'est que pour comprendre la dynamique et l'évolution physico-chimique de systèmes macroscopiques de plusieurs unités astronomiques voire plusieurs parsecs, on a absolument besoin de connaître en détail des processus microscopiques quantiques à deux corps. C'est là à mon sens une des beautés de l'astrophysique.

Il y a deux façons d'obtenir des taux de collision. Expérimentalement ou théoriquement. La détermination expérimentale est faisable, mais pas aisée. Il est parfois difficile de discriminer les états rotationnels, et spécialement pour H_2 . L'équipe de Ian Sims à Rennes, notamment, a fait (sur CO-He , (35)) et fait actuellement de telles mesures. Malgré ces récents progrès expérimentaux, la détermination des taux de collision repose encore principalement sur les modèles théoriques. Ce qui nous a occupé une bonne partie de cette thèse.

Nous n'allons pas ici expliquer comment on calcule les taux de collision. Ce sera l'objet du prochain chapitre. Voyons plutôt quelle est la problématique de ce calcul. Quelles sont les questions pertinentes que nous aborderont tout au long de ce manuscrit, et qui guideront notre démarche.

Il y en a plusieurs. La principale, dans cette thèse, est certainement le besoin croissant de précision. Les développements instrumentaux en radioastronomie, et l'avènement des instruments Herschel et ALMA fournissent de plus en plus de données moléculaires, avec une précision toujours croissante. Conséquemment, les données théoriques (et expérimentales) sur les taux de collision doivent suivre le train. Cependant, tout comme les instruments coûtent cher, la précision des taux a elle aussi un prix. Généralement, ce coût se calcule plutôt en temps-machine et en temps humain. L'étude complète d'un système prend en moyenne une année-homme dans

notre équipe. Mais ce coût présente par ailleurs le désagrément d'être presque exponentiel avec la complexité. Deux questions cruciales émergent donc. La première est : quelle est la précision requise par les astronomes pour interpréter convenablement leurs données spectroscopiques ? 50% ? 1% ? Grosjean *et al.* (76) ont notamment trouvé dans une analyse préliminaire une dépendance linéaire des intensités prédites avec les coefficients de collision. L'importance de la précision des taux est aussi discutée dans (150). On sait donc en tout cas que l'ordre de grandeur ne suffit pas.

La seconde question est : quel est le rapport entre coût de calcul et la précision du résultat obtenu ? A ce sujet, on mènera des études sur les approximations et les méthodes employées.

En plus de cette problématique, certains systèmes que nous avons étudiés ne l'avaient jamais été auparavant, et il y a donc aussi dans cette thèse une part de production de nouveaux taux.

1.8 Quelles molécules ?

Au cours de cette thèse, trois molécules ont été étudiées : le monoxyde de carbone (CO), le cyanoacétylène (HC_3N) et l'eau (H_2O). Comme nous le mentionnions en préambule, le choix de ces trois molécules fut dicté partiellement par les perspectives Herschel et ALMA. D'autres critères sont toutefois aussi intervenus. Nous détaillons ici pour chaque cas les motivations du choix.

1.8.1 CO

A cause de la chaîne de réactions nucléaires prenant place au cœur des étoiles, le carbone et l'oxygène sont les « métaux »⁸ les plus abondants de l'univers. Ils ont en effet une abondance cosmique relative (par rapport à l'hydrogène) de $4 \cdot 10^{-4}$ et $7.4 \cdot 10^{-4}$, respectivement (81). Sans vouloir entrer dans des détails de chimie, ajoutez à cela l'affinité qu'ont ces deux molécules à se lier, et vous obtenez la seconde molécule la plus abondante du milieu interstellaire, derrière l'hydrogène moléculaire (H_2). H_2 étant très difficilement observable du fait de son absence de dipôle, CO est la molécule la plus observée dans tous types de milieux : nuages diffus, nuages sombres, enveloppes d'étoiles évoluées, nébuleuses planétaires, régions de chocs, PDR, galaxies lointaines, ... Sa première détection ne remonte cependant qu'à 1970 (172). A ce jour, des transitions jusqu'au niveau de rotation $J=39$ (41) ont été observées, de même que des transitions ro-vibrationnelles ($\nu = 1 \rightarrow 0$, voir (30), par exemple) dans des milieux chauds. Elle est souvent suffisamment abondante pour que l'on puisse détecter ses isotopomères (C^{17}O , C^{18}O , ^{13}CO). Leur observation donne même des contraintes supplémentaires sur les paramètres physiques des milieux observés. Elle sert donc souvent à cartographier les nuages moléculaires. En phase solide, CO est aussi (avec l'eau) l'un des composants dominants du manteau des grains, et toute une physico-chimie d'adsorption-désorption est envisagée sur ce substrat pour expliquer la présence de certaines molécules à différents stades d'évolution préstellaires.

On voit que cette molécule joue ainsi un rôle prépondérant dans tous les modèles physico-chimiques. Elle sert de traceur pour une grande variété de conditions. Par ailleurs, les densités critiques trouvées pour CO sont de l'ordre des densités rencontrées dans le MIS, en tout cas pour les petits J . Ainsi, la précision des taux de collision revêt une réelle importance pour cette molécule. Historiquement, déjà plusieurs calculs théoriques et expérimentaux de bonne facture existaient pour CO- H_2 et CO-He (voir références dans E.4.1). Ainsi, cette molécule n'était pas étudiée à des fins d'obtention de résultats neufs, et ne fait pas partie de la liste *Molecular*

⁸Pour les astrophysiciens, sont qualifiés de métaux tous les éléments *transhéliens* ($Z > 2$).

Universe. Mais l'existence de ces études préalables nous permettait de caractériser l'influence de différents aspects du calcul (surface de potentiel, calcul de collision) dans la précision du résultat final, le taux de collision. On rejoint là les objectifs évoqués plus haut.

1.8.2 HC₃N

HC₃N, le cyanoacétylène, est la première d'une classe de molécules appelées cyanopolyynes, qui ont pour formule HC_{2n}CN ($n \geq 1$). Toutes les cyanopolyynes jusqu'à HC₁₁N (23) ont déjà été observées, et cette dernière molécule est encore aujourd'hui celle contenant le plus d'atomes (13), et la plus lourde détectée.

Un peu de spectroscopie. Les cyanopolyynes sont lourdes et linéaires. Elles ont ainsi un spectre rotationnel simple, et dense en transitions : leur constante rotationnelle est plus petite que le cm⁻¹). Beaucoup d'entre elles sont ainsi susceptibles d'être observées dans un même milieu. Par ailleurs, les modes de vibration de pliage de ces molécules sont assez peu énergétiques : quelques centaines (HC₃N) à quelques dizaines de cm⁻¹ (HC₁₁N).

Elles sont observées dans les enveloppes d'étoiles jeunes ou évoluées (131), régions de formation stellaire, nuages sombres, et même en extragalactique (113). Leur abondance les place parmi les molécules importantes pour la compréhension des processus physico-chimiques en jeu. Plus spécialement, elles jouent un rôle important dans la chimie des chaînes carbonées. C'est ainsi naturellement qu'on retrouve HC₃N dans la liste de priorités de *Molecular Universe*.

Venons-en donc à HC₃N. Plus petite des cyanopolyynes, elle est aussi la plus abondante, et en corollaire, la plus observée. C'est un long bâton de quelque 10 a_0 , qui possède un grand dipôle. Or, comme nous le mentionnions plus haut, nous sommes à la recherche d'un partenaire de collision pour H₂ qui montre suffisamment de différence en collision avec les deux formes (para et ortho) pour permettre de contraindre leur rapport. Son grand dipôle fait *a priori* d'HC₃N un bon candidat pour cette question.

Un autre point est le fait qu'un seul calcul de taux de collision pour HC₃N-He et HC₃N-H₂ avait été fait jusqu'ici (73). A cause des difficultés calculatoires liées à ces systèmes, et sur lesquelles nous reviendrons, plusieurs approximations avaient été faites dans ce calcul. Le potentiel HC₃N-He était approximatif. Les taux avec H₂ étaient calculés par un *scaling* de ceux avec l'hélium. Et finalement, les calculs de collision étaient classiques et pas quantiques. De notre côté, l'étude de ces deux systèmes nous servira donc à réactualiser ces résultats, et à discuter la pertinence de ces approximations.

1.8.3 H₂O

Comme nous le disions dans l'historique, l'eau fut pour la première fois observée dans le milieu interstellaire par Cheung *et al.*, en 1969 (43). Depuis, elle a été détectée dans une grande variété d'environnements (42), allant des milieux très froids (nuages denses) à chauds (atmosphères stellaires), en passant par les régions de choc, les comètes, *etc.* C'est notamment grâce au satellite ISO (9), puis aux satellites SWAS (2) (limité pour l'eau à une seule transition rotationnelle : 1₁₀ – 1₀₁, à 557 GHz) et Odin (11) que toutes ces données ont pu être amassées.

Dans le milieu interstellaire (au sens large), elle a été vue dans des régions de choc, les jets et dans les proto-étoiles de faible et grande masse. Dans les nuages moléculaires, on a observé aussi bien des raies purement rotationnelles (phase gazeuse) que les modes de vibration (pliage et élongation) de la glace, confirmant sa présence à la surface des grains. Dans les atmosphères stellaires, c'est aussi bien dans les étoiles C (riches en carbone) que les étoiles M (riches en oxygène) qu'elle est observée. Là, c'est la ro-vibration qui est observée. On l'a aussi détectée dans

des galaxies autres que la nôtre, *via* son maser à 22 GHz. Et finalement, dans le système solaire, elle est présente en quantité sur Terre, en tant que glace dans les calottes polaires de Mars (25), dans l'atmosphère de beaucoup de planètes, en tant que composant principal des glaces cométaires, dans des météorites primitives comme les chondrites carbonées, et même dans l'atmosphère solaire.

Aujourd'hui, on sait qu'elle est la troisième molécule la plus abondante de l'univers – et donc la polyatomique la plus abondante –, derrière H_2 et CO . Elle est donc une sonde de milieux très variés, et grâce à sa grande densité de niveaux ro-vibrationnels, est un refroidisseur important, dans les premières phases du processus de formation stellaire, en particulier. Dans de tels milieux, on observe d'ailleurs beaucoup de masers qui attestent l'importance des collisions, dans ce processus de refroidissement hors de l'équilibre thermodynamique.

Du fait de son abondance dans l'atmosphère terrestre, elle est difficilement observable depuis le sol. Cela veut dire que l'on n'a pratiquement que les données des satellites à disposition. Elle est donc encore bien moins connue que beaucoup d'autres molécules. C'est aussi l'une des raisons pour lesquelles un fort accent est mis sur l'eau dans le programme de Herschel, avec lequel on observera aussi bien rotation que vibration de l'eau. Par contre HDO, l'eau lourde, a déjà été détectée depuis le sol, car pas victime de l'absorption atmosphérique (38). ALMA, basé au sol, rencontrera les mêmes difficultés que les instruments actuels pour observer l'eau (H_2O) depuis le sol. Mais il sera suffisamment performant pour en observer les isotopes avec une sensibilité inégalée, qui apportera réellement de nouvelles contraintes sur la physico-chimie.

L'intérêt pour l'eau réside bien sûr aussi en grande partie dans le rôle capital qu'elle joue sur Terre. Elle y est l'élément indispensable à la vie. S'il n'est pas prouvé que c'est le cas en toute généralité, on ne connaît pour l'instant pas de contre-exemple. Jusqu'à nouvel ordre, la recherche de vie ailleurs que sur Terre passe donc en premier lieu par celle d'eau.

Du point de vue de la physique moléculaire, l'eau présente divers avantages. D'une part, sa petite taille (nombre d'atomes, nombre d'électrons) rend tant les calculs de chimie quantique que ceux de collisions faisables (quoique pas « faciles »), et avec une grande précision. Notons aussi que tout comme l'hydrogène moléculaire, l'eau présente deux formes distinctes ortho et para, associées à différents niveaux de rotation, et sans transition possible (autre que par couplage magnétique ou réactions à haute température) entre les deux formes.

Chronologiquement, $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ est le premier système que j'ai étudié au cours de cette thèse. C'était même initialement le sujet de thèse. Une étude très poussée avait aussi pour objectif de nous fournir un retour d'expérience pour les systèmes à venir, dont notamment CO et les cyanopolyynes (mais aussi H_2CO , ou encore NH_3).

Le champ d'investigation était vaste, puisque pour la première fois, les calculs pour ce système prenaient en compte les vibrations des molécules, et ne faisaient pas d'hypothèses lourdes sur la nature de ces vibrations. La quasi-totalité des systèmes d'intérêt astrophysique étudiés à ce jour, et notamment ce système (voir (137) et articles suivants), le sont en considérant les molécules rigides. Ainsi, un des objectifs pour ce système était l'obtention de taux de collision ro-vibrationnels, encore jamais calculés. Mais ce système à 9 dimensions (!) offrait aussi d'autres possibilités de recherche. On pouvait par exemple fixer les coordonnées internes de nos molécules à n'importe quelle valeur, et ainsi juger de la pertinence d'une géométrie plutôt qu'une autre. Autre application, le calcul de taux pour les isotopes de l'eau. Cette étape n'est à ce jour pas encore achevée, mais c'est une des chances qu'offre un calcul avec tous les degrés de liberté.

Finalement, et bien que cela ne fût pas un objectif initial avoué, ce système aura aussi été l'occasion d'une excursion du côté de l'analyse numérique, par l'étude de ses états de van der Waals. Toutes ces questions intéressantes font l'objet d'un chapitre, le dernier du corpus de ce manuscrit.

Qui cherche l'infini n'a qu'à fermer les yeux !

MILAN KUNDERA
L'insoutenable légèreté de l'être

Chapitre 2

Des surfaces de potentiel aux taux de collision

Sommaire

2.1	Introduction	35
2.1.1	Approximation de Born-Oppenheimer	36
2.2	Surfaces de potentiel	37
2.2.1	Orbitales, déterminants de Slater et fonctions de base	38
2.2.2	Méthode de Hartree-Fock	40
2.2.3	Corrélation électronique	40
2.2.4	Condition de <i>cusp</i> interélectronique	41
2.2.5	L'approche explicitement corrélée	42
2.2.6	Construction d'une SEP intermoléculaire	42
2.2.7	Physique de la SEP intermoléculaire	45
2.3	Eléments de spectroscopie moléculaire	47
2.3.1	Rotateur linéaire	47
2.3.2	Rotateur non linéaire	48
2.3.3	Vibration	50
2.4	Théorie de collision	51
2.4.1	Formalisme de collision quantique	51
2.4.2	Approximations de découplage	53
2.4.3	Formalisme de collision classique	55
2.5	Validation de l'approche numérique	58

2.1 Introduction

Nous avons vu dans l'introduction générale que pour comprendre les processus physico-chimiques en jeu dans le milieu interstellaire, nous avons besoin d'une connaissance approfondie de la physique au niveau moléculaire. Notamment, le peuplement des différents niveaux ro-vibrationnels des molécules observées se fait par compétition entre phénomènes radiatifs et collisionnels. La connaissance de ces derniers est donc une partie capitale de la compréhension de l'évolution physico-chimique des milieux. Or, la probabilité de transition d'un état de ro-vibration à un autre par collision à une certaine température est caractérisée par un nombre, le

taux de collision, qui lui-même découle des sections efficaces de collision. Dans ce chapitre, nous allons montrer d'un point de vue théorique comment l'on obtient ces taux de collision, quels sont les outils mis en jeu.

Prenons le problème de la façon la plus générique possible, en faisant toutefois certaines hypothèses que nous discuterons par la suite. Notre système de deux molécules (qu'on nommera supermolécule dans la suite) est un ensemble de N électrons et M noyaux. Les interactions autres que coulombiennes (spin-orbite, spin-spin) sont négligées en premier lieu, de même que les effets relativistes. Le hamiltonien total de notre système s'écrit¹

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (2.1)$$

$$= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{K=1}^M \frac{1}{2M_K} \nabla_K^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K=1}^M \sum_{L>K}^M \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}}, \quad (2.2)$$

où les indices minuscules symbolisent les électrons et les majuscules, les noyaux. M_K est le rapport entre masse du noyau K et masse de l'électron, et Z_K la charge du noyau K . Pour connaître toutes les propriétés indépendantes du temps de notre système, il « suffirait » de résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire associée à ce hamiltonien. Seulement, le problème devient rapidement insoluble analytiquement quand le nombre de particules augmente (dès que $n > 3$), et il faudra consentir à quelques approximations pour traiter des systèmes plus gros. Dirac l'avait déjà bien compris en 1929 (54), qui synthétisait :

« The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble. »

2.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation la plus utilisée, la plus centrale en chimie quantique est l'approximation de Born-Oppenheimer. Nous allons ici tenter de l'expliquer qualitativement. Le développement qui suit est inspiré de (160), notamment.

Le point central de cette approximation est le rapport de masse entre électrons et noyaux (pour rappel, $m_p/m_e \simeq 1836$). Cette différence de masses se reflète au niveau dynamique par une différence de vitesses : les noyaux sont beaucoup plus lents que les électrons. Ainsi, on peut en première approximation considérer que les électrons s'adaptent instantanément (adiabatiquement) au déplacement des noyaux. Cela permet de scinder le hamiltonien total en deux : un hamiltonien électronique qui ne contient que les termes dépendant explicitement des coordonnées électroniques, et un hamiltonien nucléaire. Le hamiltonien électronique s'écrit donc

$$\hat{H}_{elec} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

Les fonctions propres de ce hamiltonien, appelées fonctions d'onde électroniques, dépendront paramétriquement des coordonnées nucléaires. L'énergie totale E_{tot} à noyaux fixés doit aussi comprendre la répulsion internucléaire (le dernier terme de (2.2)). La connaissance des fonctions propres de (2.3) et des énergies associées est ce que l'on nomme problème électronique.

¹en unités atomiques

Supposons que l'on ait résolu le problème électronique. Ayant scindé le problème en deux, on résout le problème nucléaire en considérant que les noyaux évoluent dans un potentiel électronique (qui dépend paramétriquement de la position des noyaux), potentiel donc qui est la solution du problème électronique, auquel on ajoute le terme de répulsion coulombienne inter-nucléaire.

$$\hat{H}_{nuc} = \sum_{K=1}^M \frac{1}{2M_K} \nabla_K^2 + E_{tot}(\{\mathbf{R}_K\}) \quad (2.4)$$

L'énergie E_{tot} devient donc un potentiel pour le mouvement nucléaire. Et les fonctions propres stationnaires du hamiltonien nucléaire (2.4) décrivent la rotation et la vibration de nos molécules.

On a maintenant scindé le problème en deux parties distinctes. Une première partie consiste à résoudre le problème électronique à noyaux fixes, afin de trouver l'énergie totale E_{tot} . Ceci fait, la deuxième partie du problème est de résoudre la dynamique nucléaire « sur » cette surface de potentiel (SEP) électronique.

Dans cette formulation hamiltonienne du problème, l'approximation BO consiste donc à considérer comme nulle l'action de l'opérateur énergie cinétique nucléaire \hat{T}_N sur la fonction d'onde électronique. Intuitivement, cela consiste à considérer que le mouvement des électrons est sensible à la position des noyaux, pas à leur vitesse. Une première correction à cette approximation est de prendre en compte les éléments diagonaux de cet opérateur.

2.2 Surfaces de potentiel

On va dans cette section s'atteler à comprendre comment l'on résout le problème électronique, pour en arriver à la notion de surface d'énergie potentielle (SEP). La connaissance des propriétés électroniques des molécules est la majeure occupation d'une discipline que l'on nomme chimie quantique. Certaines méthodes sont purement théoriques, dans le sens qu'elles n'emploient pas de paramètres empiriques autres que les constantes physiques fondamentales suivantes : masses et charges des nucléons et de l'électron, vitesse de la lumière et constante de Planck. On les nomme méthodes *ab initio*². Le lecteur intéressé pourra se reporter aux références (8) (et pages associées), (160) et (115), qui nous ont servi de guide dans cet exercice de synthèse.

La séparation Born-Oppenheimer du problème est un grand pas vers la simplification, mais même en ne traitant que les électrons, le problème soulevé par Dirac reste d'actualité. L'art de la chimie *ab initio* consiste donc à faire des approximations qui réduisent beaucoup la complexité du problème électronique, tout en maîtrisant la précision du résultat. Il existe une multitude de méthodes *ab initio*, les plus populaires étant : Hartree-Fock (HF), Møller-Plesset (MP), *coupled cluster* (CC) et *symmetry-adapted perturbation theory* (SAPT). La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), n'est pas tout à fait une méthode *ab initio*, car elle présuppose une forme de fonctionnelle, éventuellement avec des paramètres initiaux empiriques. Chaque classe contient plusieurs méthodes, généralement ajustées chacune pour le calcul d'une propriété particulière ou l'application à un ensemble particulier de molécules. L'abondance des méthodes montre qu'il n'en existe pas une unique adaptée à tous les problèmes.

² *ab initio* : locution latine signifiant « depuis le début ».

2.2.1 Orbitales, déterminants de Slater et fonctions de base

L'approximation orbitale

L'approximation orbitale consiste à construire la fonction d'onde d'un système de n électrons à partir des fonctions à un électron $\phi(x, y, z, \xi)$. Ces dernières se décomposent en une partie spatiale $\chi(x, y, z)$ et une partie spin ($\alpha(\xi)$ ou $\beta(\xi)$, spin « up » ou « down »), et forment ainsi ce que l'on nomme spin-orbitales.

Méthode LCAO-MO³

La méthode LCAO consiste à faire une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (fonctions à un électron centrées sur les noyaux des atomes constituant la molécule) pour obtenir une orbitale moléculaire. Une orbitale moléculaire étant une fonction de base décrivant un électron d'une molécule à la fois.

$$\underbrace{\psi_i}_{\text{orbitale moléculaire}} = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \underbrace{\phi_{\mu}}_{\text{orbitale atomique}} \quad (2.5)$$

où N est la taille de la base. Plusieurs types d'orbitales atomiques existent pour ces combinaisons ; les plus connues étant les orbitales de Slater⁴. une STO centrée sur un atome a s'écrira

$$\psi_{nlm}(r_a, \theta_a, \phi_a) = N r_a^{n-1} Y_l^m(\theta_a, \phi_a) \exp(-\xi r_a) \quad (2.6)$$

Les STO sont adaptées en ceci qu'elles ont un bon comportement à l'origine (quand la distance électron-noyau est nulle), soit une discontinuité du premier ordre que l'on nomme *cusp* (*vide infra*). Le problème est que ces orbitales sont très coûteuses en temps de calcul, car elles impliquent une résolution purement numérique des calculs d'intégrales à plusieurs centres. Les orbitales gaussiennes⁵

$$g_{ijk} = N x_a^i y_a^j z_a^k \exp(-\alpha r_a^2) \quad (2.7)$$

où N est une constante de normalisation, i, j et $k \in \mathbb{N}$ et $\alpha \in \mathbb{R}^+$ est une exposant déterminant la taille (l'extension radiale) de la fonction, furent donc introduites pour accélérer les calculs(27). En effet, les gaussiennes ont la propriété qu'un produit de gaussiennes centrées en deux points différents est une gaussienne centrée en un troisième point. Ainsi, une orbitale moléculaire formée de GTO se ramène toujours à des calculs d'intégrales mono-centre ; une partie du calcul est analytique. Mais les gaussiennes ont le désavantage d'avoir une dérivée nulle à l'origine, et il en faut un nombre conséquent pour approximer le *cusp* électron-noyau. On soulève là déjà une des difficultés des calculs *ab initio*.

Contractions et primitives Pour représenter plus précisément les orbitales dans la région du *cusp* électron-noyau, la pratique courante est d'utiliser comme fonctions de base des combinaisons linéaires d'une poignée de gaussiennes :

$$\phi_{\mu} = \sum_r d_{r\mu} g_r \quad (2.8)$$

³LCAO : *linear combination of atomic orbitals*; MO : *molecular orbital*

⁴Connues dans le domaine sous l'abréviation STO, pour « Slater type orbitals »

⁵GTO, pour « Gaussian type orbitals »

où chaque g_r est une gaussienne cartésienne du type (2.7). Toutes sont centrées sur le même atome et ont les mêmes valeurs i, j et k , mais un α différent. Les $d_{r\mu}$ sont des coefficients de contraction. Les orbitales de ce type sont donc nommées orbitales contractées, ou simplement contractions. Les gaussiennes individuelles g_r sont elles appelées primitives. Cette procédure a toutefois l'inconvénient de ralentir considérablement les calculs (104).

Orbitales polarisées et diffuses Par rapport aux orbitales des atomes isolés, celles des atomes au sein d'une molécule sont déformées, ou polarisées. Afin de rendre compte de cet effet, des fonctions de base de nombre quantique l supérieur au maximum possible pour l'atome isolé correspondant peuvent être introduites. On les appelle orbitales de polarisation. De la même manière, pour décrire des électrons relativement éloignés des noyaux (molécules avec des doublets libres, ou anions, par exemple), on peut améliorer la base en ajoutant des fonctions dites diffuses, caractérisées par un exposant $\beta \in [0.01, 0.1]$ donnant le degré d'extension spatiale supplémentaire de la fonction.

Nomenclature Dans la littérature de la chimie quantique, il existe une multitude de bases gaussiennes aux noms souvent abscons pour les non-initiés. Regardons brièvement de quoi il retourne. Rappelons qu'une couche est un ensemble de fonctions de base ayant le même exposant α . Si on utilise des contractions de gaussiennes, le minimum est une gaussienne contractée pour chaque orbitale des couches internes et de valence. Une base double-zeta (ou « dz ») consiste en deux gaussiennes contractées pour ces mêmes orbitales. Une triple-zeta (« tz »), trois, et ainsi de suite.

Elles sont généralement préfixées par une indication de méthode d'optimisation (par exemple, cc pour *correlation consistent*, bases optimisées pour la description de la corrélation entre électrons de valence). Parmi toutes ces bases, un choix particulier nous concerne plus directement, puisque c'est celui que nous emploierons pour les calculs *ab initio* présentés dans cette thèse. Il s'agit des bases cc-pVXZ (X=D,T,...) de Dunning (171). Elles présentent l'avantage d'être très compactes, notamment par rapport aux orbitales atomiques naturelles (15). De plus, les propriétés de convergence systématique de ces bases permettent d'évaluer la limite base infinie, et ainsi de déterminer la précision intrinsèque des différentes méthodes de corrélation.

Un autre exemple de bases très usitées sont les bases de Pople (26) 6-31G (double zeta) ou 6-311 (triple zeta). Dans cette notation, le tiret sépare couches internes et de valence. Dans la première base, la partie avant le tiret (le 6) indique que chaque orbitale atomique des couches internes est représentée par une unique contraction de 6 gaussiennes primitives. Le 31 après le tiret signifie que pour les couches de valence, deux fonctions de base sont utilisées. Une contraction de trois gaussiennes, et une unique gaussienne. La base 6-311 fait donc intervenir une fonction de base supplémentaire formée d'une seule gaussienne primitive.

Notons encore qu'une stratégie de base coïncide dans les faits avec une base différente pour chaque atome incriminé dans le système. Ainsi, il est de coutume de donner aussi le détail des bases (s,p,d,f,g,...) pour chaque atome.

Déterminant de Slater

N'importe quelle fonction d'onde décrivant un système d'électrons doit satisfaire deux principes. Le premier, l'antisymétrie vient du fait que ce sont des fermions et ainsi, la fonction d'onde doit changer de signe si l'on permute deux des composantes. Le second, le principe d'exclusion de Pauli, stipule que deux électrons ne peuvent se trouver simultanément dans le même état

(la même spin-orbitale). Une façon de construire une fonction d'onde comme une combinaison linéaire de spin-orbitales qui satisfasse ces deux principes est le déterminant de Slater :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

Deux électrons dans le même état correspondraient à deux colonnes identiques dans ce déterminant, et donc à un déterminant nul. L'antisymétrie est vérifiée par définition du déterminant.

2.2.2 Méthode de Hartree-Fock

Ces fonctions de base construites, une première étape vers le calcul de la SEP est l'approche Hartree-Fock (HF). Rappelons pour commencer le principe variationnel : quelle que soit la fonction-test avec laquelle on évalue un élément de matrice du hamiltonien (2.3), la valeur trouvée sera toujours supérieure à l'énergie du niveau fondamental. Si l'on combine cela au LCAO, on voit que pour trouver les orbitales moléculaires optimales (celles qui minimisent l'énergie), il faut minimiser cet élément de matrice par rapport aux coefficients $c_{\mu i}$ de (2.5).

Les équations de Rothaan-Hall ((160), page 138) sont l'outil qui mène à l'énergie de HF (*ibidem*, pages 53-54). Ce sont des équations faisant intervenir ces coefficients $c_{\mu i}$, ainsi que deux matrices : la matrice de recouvrement de la base d'orbitales atomiques et la matrice de Fock, qui elle contient la physique : opérateur d'échange, de Coulomb, énergie cinétique à un électron et attraction électron-noyau. Elles sont résolues de manière itérative (self-consistent, ou SCF), car la matrice de Fock dépend des orbitales moléculaires, qui elles-mêmes dépendent des coefficients $c_{\mu i}$ (équ. 2.5).

L'énergie HF ne prend pas en compte la corrélation interélectronique (plus exactement, elle ne traite pas la corrélation entre les mouvements des électrons). Elle ne considère que d'une façon moyennée ces interactions. L'énergie exacte est donc la somme de l'énergie HF et de l'énergie de corrélation. Toutes les méthodes *ab initio* emploient comme point de départ une évaluation de l'énergie HF. Les méthodes diffèrent ensuite par l'évaluation de l'énergie de corrélation.

2.2.3 Corrélation électronique

On considère un système de n électrons décrit par une base de $2N$ spin-orbitales. n spin-orbitales sont occupées, les $2N - n$ restantes sont appelées orbitales virtuelles. Soit ψ_0 la fonction d'onde HF. L'interaction de configuration complète (*full CI*) est obtenue en construisant tous les déterminants de Slater ψ_s possibles en remplaçant les spin-orbitales occupées par des spin-orbitales virtuelles. La fonction d'onde *full CI* s'écrit alors $\psi = \psi_0 + \sum_{s>0} a_s \psi_s$. Les orbitales virtuelles considérées sont appelées excitations. Une excitation est simple si l'on ne considère qu'une orbitale virtuelle, double pour 2, *etc.*

Le problème numérique du *full CI* est qu'il y a $(2N)!/[n!(2N - n)!]$ déterminants à considérer, ce qui est très vite prohibitif quand s augmente. On a donc recours à une interaction de configuration approchée, telle que MP ou CC.

Coupled cluster

Cette méthode est celle que nous emploierons dans tous les calculs *ab initio* de cette thèse. Contrairement aux méthodes MP, le CC ne traite pas les excitations perturbativement mais

exactement (en tout cas pour toutes les excitations sauf parfois la plus haute), à l'aide d'un opérateur CC, qui agit sur les déterminants de Slater (21). Au niveau de la nomenclature, on parlera de CCS⁶ pour un calcul avec excitations simples, CCSD pour doubles, et ainsi de suite. N'étant pas perturbatif, le CC présente l'avantage d'être identique au *full-CI* si le degré d'excitation pris en compte égale le nombre d'électrons du système. Le CCSD donne la solution *full-CI* d'un système à deux électrons, par exemple. Si la dernière excitation est entre crochets ou entre parenthèses (CCSD(T) par exemple), cela signifie qu'elle est traitée de façon approximative. Crochets (165) et parenthèses (22; 142) n'ont pas la même signification, mais c'est un niveau de détail dans lequel nous n'entrerons pas ici.

Le formalisme CC peut être résumé ainsi (4). On construit la fonction d'onde CC $|\psi\rangle$ par

$$|\psi\rangle = e^{\hat{T}} |\phi_0\rangle \quad (2.10)$$

où $|\phi_0\rangle$ est la fonction d'onde de référence (HF, par exemple), et \hat{T} est l'opérateur de *cluster*

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots \quad (2.11)$$

Dans le formalisme de la seconde quantification, on écrit

$$\hat{T}_1 = \sum_i \sum_a t_i^a \hat{a}_i \hat{a}_a^\dagger \quad (2.12)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{ab} t_{ij}^{ab} \hat{a}_i \hat{a}_j \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \quad (2.13)$$

avec \hat{a}_a^\dagger l'opérateur d'annihilation et \hat{a}_i celui de création. i, j désignent des orbitales inoccupées, tandis que a, b sont des orbitales occupées. Ainsi l'opérateur \hat{T}_1 construit tout les déterminants de Slater différant du déterminant de référence par une spin-orbitale, \hat{T}_2 de 2, *etc.* Le CCSD, par exemple, consiste donc à inclure les opérateurs CC jusqu'à \hat{T}_2 .

2.2.4 Condition de *cusp* interélectronique

Dans le hamiltonien électronique (2.3), le terme de répulsion coulombienne entre électrons présente mathématiquement une singularité quand une distance interélectronique tend vers zéro. La forme de cette singularité, en $1/r$, fait apparaître sur la fonction d'onde une condition, dite de *cusp*, qui stipule que quand une distance électron-électron tend vers zéro, la fonction d'onde devrait se comporter comme (129)

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = (1 + \frac{1}{2}r_{12})\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) + \mathcal{O}(r_{12}^2) \quad (2.14)$$

Cela qui implique

$$\lim_{r_{12} \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} \right)_{av} = \frac{1}{2} \psi(r_{12} = 0) \quad (2.15)$$

Cette condition a été démontrée rigoureusement par Kato (96). Il y a donc une discontinuité de premier ordre de la fonction d'onde dans la limite de distance interélectronique nulle.

⁶Bien que le risque de confusion soit faible, rappelons que ce CC, méthode *ab initio*, est à ne pas confondre avec celui apparaissant dans le traitement des collisions, et signifiant *close coupling*.

	Hartree-Fock	Amélioration du traitement de la corrélation électronique	Full CI
Amélior. de la base ↓			
Base infinie	Limite HF		Solution BO « exacte »

FIG. 2.1 – Représentation bidimensionnelle de la problématique des calculs *ab initio*. Pour atteindre la solution BO « exacte » (dans la limite des approximations initiales), il faut à la fois décrire complètement la corrélation électronique et avoir une base convergée.

2.2.5 L'approche explicitement corrélée

Le CI ne fait intervenir que des spin-orbitales à un électron. Les distances interélectroniques n'apparaissent nulle part. Or le *cusp* électronique est un terme à deux corps. En CI, il n'est donc décrit correctement que dans la limite de base infinie. La convergence en fonction de la base est lente : $\frac{1}{(l+1)^3}$, où l est le plus haut moment angulaire de la base.

Une alternative à cet accroissement à l'infini de la base est de prendre en compte explicitement les distances interélectroniques. C'est ce que l'on nomme méthode *R12* (101). Cette approche est très coûteuse en temps de calcul, mais aussi très précise. Elle permet d'atteindre une précision quasi-spectroscopique, meilleure que 1 cm^{-1} dans les cas les plus favorables. Dans le schéma 2.1, la méthode *R12* se situe donc en bas, dans la limite de base infinie. Notons encore que le code *R12* (CC-R12-OS) de Valiron et Noga utilisé pour les calculs présentés dans cette thèse est disponible à l'adresse (166).

2.2.6 Construction d'une SEP intermoléculaire

Nous avons maintenant vu comment résoudre le problème électronique de façon approximée, grâce à différentes méthodes de chimie *ab initio*. Cela donne accès à un vaste champ d'applications, comprenant les propriétés spectroscopiques (ro-vibration) des molécules, la spectroscopie des complexes de van der Waals...

Dans cette thèse, nous ne sommes toutefois concernés que par des collisions inélastiques moléculaires. Il s'agit donc d'utiliser les concepts que nous venons de développer pour décrire l'interaction entre molécules. Trois problèmes sont à considérer : ceux des deux molécules prises séparément, et celui de la supermolécule, le complexe formé par l'assemblage des deux. Mais ce qui nous intéresse, ce qui peut induire des transitions ro-vibrationnelles, c'est uniquement l'interaction entre les deux composantes. Et cette interaction s'exprime sous forme de potentiel, qui n'est autre que la différence entre énergie des molécules A et B séparées et énergie de la supermolécule :

$$E = E_{AB} - E_A - E_B \quad (2.16)$$

Cette formule met en lumière une des grandes difficultés des calculs de SEP : l'énergie intermo-

léculaire est de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de cm^{-1} (pour les collisions non réactives) dans les régions de van der Waals et au-delà. Mais les énergies internes des molécules sont généralement de plusieurs centaines de milliers à plusieurs millions de cm^{-1} . Par exemple l'énergie de liaison de H_2 est de 0.5 hartree, soit $109\,737\text{ cm}^{-1}$. On cherche donc à extraire une grandeur précise d'une soustraction d'énergies quatre ou cinq ordres de grandeur plus grandes.

Le potentiel intermoléculaire dépend évidemment de la conformation respective et interne des molécules. Ces conformations sont décrites à l'aide d'un ensemble de variables qui forme un espace multidimensionnel. C'est pourquoi on le nomme surface d'énergie potentielle (SEP) – mais il s'agit en réalité plutôt d'une hypersurface. Du fait de cette opération de soustraction, il n'y a pas de théorème variationnel, donc pas de valeur limite inférieure sur l'énergie trouvée.

BSSE

Une erreur qui apparaît inéluctablement lorsque l'on fait un calcul de dimère avec des bases finies, quelle que soit la méthode, est l'erreur de superposition de base (BSSE). La formule (2.16) n'est complètement vraie que si les trois calculs sont faits avec une base infinie. Mais dans les faits, on souhaiterait calculer une fois pour toutes l'énergie des deux monomères isolés, chacun avec sa base, et n'avoir qu'un seul calcul dépendant des conformations respectives. Seulement, si l'on fait cela, on emploie donc une base b_A centrée sur les atomes de A pour le calcul de E_A , et pareil pour B. E_{AB} est par contre calculé avec la base $b_A + b_B$. Pour les deux calculs de monomères séparés, les électrons ne bénéficient que de la base de leur monomère. Mais pour le calcul de $E_{AB}(b_A + b_B)$, les électrons bénéficient aussi de la base de l'autre monomère. La description de la structure électronique est donc meilleure dans ce cas, car la base est plus complète. L'énergie du complexe se trouve ainsi abaissée artificiellement par rapport à celle des monomères séparés. C'est cet artefact que l'on nomme erreur de superposition de base (BSSE). Les bases ayant une extension spatiale finie, cette erreur est d'autant moins importante que les molécules sont éloignées l'une de l'autre. La BSSE étant nulle dans la limite de bases infinies, la saturation des bases en est aussi un facteur de diminution.

Boys et Bernardi (28) proposèrent en 1970 une correction heuristique *a posteriori* de la BSSE, qu'on nomme correction de contreponds. Cette formule nécessite le recalcul de l'énergie des monomères pour chaque configuration géométrique du système dans la base du complexe

$$E = E_{AB}(b_A + b_B) - E_A(b_A + b_B) - E_B(b_A + b_B) \quad (2.17)$$

Cette méthode n'a pas immédiatement fait l'unanimité dans la communauté des chimistes quanticiens. (Il n'y évidemment pas de théorème tant que la base est finie.) Elle reste cependant la technique la plus couramment utilisée. Mayer et Valiron (114; 116) ont développé une méthode alternative pour résoudre le problème de la BSSE, et ont trouvé un excellent accord avec la méthode de Boys et Bernardi, indiquant finalement que les deux approches prenaient correctement en compte la BSSE.

Le gros inconvénient qui apparaît dans cette formule est que l'on doit pour chaque orientation faire non pas un, mais trois calculs *ab initio*. Un SEP de N points consiste donc en $3N$ calculs *ab initio*⁷.

⁷Cela n'est pas vrai pour la méthode SAPT. Son élégance réside justement dans l'évaluation du potentiel intermoléculaire par connaissance des propriétés des molécules isolées, sans recours à la super-molécule.

Hypothèse *rigid body*

Les calculs *ab initio* sont rapidement très coûteux en temps lorsque le nombre d'électrons dépasse une poignée. On ne peut donc en général calculer qu'un nombre restreint de points *ab initio*. Comme dans d'autres situations, on contourne cette difficulté en réduisant le nombre de dimensions. Pour cela, une considération des ordres de grandeur est nécessaire. Comme nous le soulignons plus haut, les énergies internes des molécules sont en général beaucoup plus grandes que le potentiel intermoléculaire. Cela se traduit en termes de dynamique par des mouvements de vibrations des molécules très rapides au regard des temps de collision typiques. Ainsi, on peut en première approximation considérer que les molécules « ne voient pas » cette vibration, trop rapide. On peut donc se permettre de figer les géométries internes de nos molécules et ainsi réduire le nombre de degrés de liberté. C'est ce que l'on nomme hypothèse *rigid body* (RB).

Figurer les géométries internes, oui, mais à quelle valeur ? La question n'est pas anodine, et est encore sujette à discussions. Dans cette thèse, elle occupera une bonne partie du chapitre 5. En fait, le choix des géométries dépend *a priori* de considérations physiques, mais aussi de l'application que nous voulons faire de la surface.

Le choix le plus couramment usité pour les SEP, en astrophysique tout du moins, est celui des géométries d'équilibre r_e . Ces géométries sont celles qui minimisent l'énergie interne des molécules (isolées) :

$$r_e = r \text{ t.q. } E_{interne}(r) \text{ est minimal} \quad (2.18)$$

Ce choix est donc assez naturel, mais soulève toutefois plusieurs problèmes. Le premier étant que si l'on écrit le hamiltonien de rotation d'une molécule avec ces géométries, les valeurs propres trouvées ne seront pas exactement les énergies de rotation telles qu'observées en spectroscopie (*vide infra*). En plus, il n'est pas univoque, car dépend du niveau et de la méthode de calcul *ab initio*.

Un choix alternatif est ainsi de prendre les « géométries spectroscopiques » r_{rot} , qui sont celles rendant le mieux compte du spectre rotationnel, car calculées à partir de la constante de rotation⁸

$$r_{rot} = \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle^{-\frac{1}{2}} \quad (2.19)$$

Finalement, un autre choix est de plus en plus fait, qui sera amplement discuté au chapitre 5, c'est celui des géométries moyennes (\bar{r}). On prend la moyenne sur la fonction de vibration de notre molécule

$$\bar{r} = \int |\psi_{vib}(r)|^2 r dr \quad (2.20)$$

Un peu comme dans la philosophie BO, les différences d'échelles de temps (ou d'énergie) permettent de séparer dynamique de collision et vibration. Tout comme on obtenait dans BO un potentiel électronique moyen, on obtient ici des géométries internes moyennes. C'est donc un choix qui se justifie par des arguments dynamiques. Mais cela reste une approximation, dans le sens qu'on ne recouple pas les états de vibration à la dynamique de collision. Ces états sont en effet forcément modifiés par la présence d'un partenaire, mais cet effet n'est pas inclus dans cette approximation.

Il n'y a donc pas un choix universel, mais certaines géométries conviendront mieux à certains aspects du problème. Nous verrons même que pour un calcul de collision, on emploiera parfois

⁸En spectroscopie, on mesure des différences d'énergie. Or $\Delta E \sim B_{rot} \sim 1/I \sim \langle 1/r^2 \rangle$.

telle géométrie pour le calcul *ab initio*, et telle autre (spectroscopique) pour donner les niveaux de rotation dans le calcul de collision. En termes d'ordres de grandeur, géométries moyenne, spectroscopique et d'équilibre ne sont significativement différentes que si les atomes ont un mouvement de grande amplitude et asymétrique. Ainsi, pour H_2 , la différence est bien marquée (3-4% d'écart).

L'approximation RB est bien pratique si l'on se contente d'étudier les processus de rotation. Mais il se trouve que l'on observe en astrophysique aussi énormément de raies de vibration, ou plus généralement de ro-vibration. Avec les instruments Herschel (espace) et Alma (sol), on observera notamment quantité de raies de ro-vibration de l'eau et de ses isotopes, pour prendre un exemple bien choisi. Et pour obtenir des données théoriques sur la ro-vibration, pas de miracle, il faut inclure dans le calcul de la SEP les coordonnées internes des molécules. Par contre, si l'on est intéressé à un mode de vibration en particulier, on peut avoir une approche mixte, en gelant les géométries internes qui ne nous intéressent pas, et en ne faisant varier que celle dont la vibration comporte un intérêt. Tous les calculs de surface présentés au chapitre 3, de même que les calculs de collision présentés au chapitre 4, sont faits avec des molécules rigides. Le chapitre 5 va au-delà de cette approximation sur le système H_2O-H_2 .

Diverses corrections

Bien qu'ils soient très coûteux, il existe des calculs évaluant les effets relativistes, QED, ou encore non BO que nous avons négligés jusqu'ici. Une référence en la matière est l'article de Polyanski *et al.* sur l'eau (138). Il ne concerne qu'une molécule (l'eau), mais on y voit que tous ces effets sont de l'ordre de quelques dixièmes de cm^{-1} sur les niveaux de vibration, hauts de quelques milliers de cm^{-1} . Récemment, sur le potentiel intermoléculaire de $CO-H_2$ (127), diverses corrections ont été quantifiées, : excitations au-delà de CCSD(T), termes non BO et effets relativistes. Les corrections dominantes, de l'ordre de quelques cm^{-1} , sont les effets au-delà de CCSD(T).

Il y a donc moyen, théoriquement, de faire un calcul quasi-exact. La question étant toujours de savoir de quelle précision on a besoin pour notre potentiel électronique. Pour les applications astrophysiques, nous supposons *a priori* qu'une précision typique de 1 cm^{-1} , telle qu'atteinte grâce à des calculs $R12$ sera normalement suffisante. Mais ce sera justement un des objectifs de cette thèse que de conclure sur le réel besoin de précision pour des calculs de collisions moléculaires.

2.2.7 Physique de la SEP intermoléculaire

Nous avons maintenant vu comment construire une surface de potentiel intermoléculaire. Ce potentiel peut être interprété en termes d'interactions entre propriétés électromagnétiques des molécules (multipôles, distributions électroniques, ...). Pour ce faire, il est d'usage (82; 59) de diviser en trois domaines la zone d'interaction :

- dans le domaine à courte portée, le potentiel intermoléculaire est fortement répulsif à cause de la répulsion coulombienne entre électrons. On parle aussi de forces de valence ou forces chimiques. Le recouvrement des nuages électroniques favorise les phénomènes d'échange. Les molécules réactives perdent dans ce domaine leur individualité. Si l'on ne s'intéresse pas aux réactions, on peut dans cette région approximer le potentiel par un mur exponentiel isotrope ou incluant des termes anisotropes ;
- le domaine intermédiaire correspond à un minimum du potentiel, où les forces attractives et répulsives s'équilibrent. Il y a toujours un recouvrement partiel des nuages électroniques,

et les forces d'échange et de transfert de charge y sont importantes ;

- le domaine à longue portée, où l'échange électronique devient négligeable, et où le potentiel est attractif.

Si les forces à courte portée ne sont pas facilement dissécables, celles à longue portée sont rigoureusement séparables en trois contributions, toutes trois attractives

$$V = V_{es} + V_{ind} + V_{disp}$$

où V_{es} est la composante purement électrostatique de l'interaction. Le terme V_{ind} est l'interaction d'induction, et V_{disp} est le terme de dispersion.

Interactions électrostatiques

Si deux corps possédant des distributions de charge (et donc des moments multipolaires) permanentes se rencontrent, il se crée entre chaque multipôle une interaction électrostatique. Dans les cas qui nous intéresseront dans cette thèse, toutes les espèces sont neutres (pas de charge permanente). Par contre, elles possèdent des moments dipolaires (μ), quadrupolaires (Q), *etc.* Pour rappel, on peut exprimer de façon générique la dépendance radiale et angulaire des interactions entre multipôles par un simple développement limité de l'interaction coulombienne entre les distributions de charge. Ce développement n'est bon que si ces distributions de charge sont spatialement peu étendues en regard de la séparation intermoléculaire. Pour ce qui est des dépendances radiales, une interaction entre deux dipôles est en $1/R^3$, une interaction dipôle-quadrupôle en $1/R^4$ et une interaction entre deux quadrupôles en $1/R^6$. On peut consulter (82) pour les dépendances angulaires.

Interaction d'induction

L'énergie d'induction émane de l'induction de moments multipolaires dans une distribution de charges b sous l'action des moments d'une autre distribution de charges a . Une grandeur physique, la polarisabilité, caractérise la propension d'une molécule à se polariser sous l'action d'un multipôle extérieur. Nous le verrons, l'interaction entre dipôle et dipôle induit est souvent un terme dominant du potentiel entre molécule possédant un dipôle et molécule sans dipôle. Elle a une dépendance radiale en $1/R^6$ (82). Son intensité dépend linéairement de la polarisabilité de b et quadratiquement du dipôle de a .

Interaction de dispersion

La valeur numérique que l'on donne du dipôle d'une molécule n'est évidemment qu'une valeur moyennée dans le temps. Même si une molécule n'a pas de dipôle permanent, le mouvement du cortège d'électrons crée des asymétries dans la distribution de charge qui génèrent un dipôle instantané. Ce dipôle peut alors agir sur le partenaire de collision, et induire à son tour un dipôle. La valeur moyenne de cette interaction définit l'énergie de dispersion. Elle est donc du type dipôle-dipôle induit, donc attractive⁹. C'est un effet purement quantique, qui ne trouve pas d'équivalent classique. Lorsqu'on fait le développement perturbatif de l'interaction, les termes de dispersion n'apparaissent pas en SCF, ils ne sont présents qu'à partir du second ordre. On a approximativement (82)

⁹Ceci explique en partie le fait que le terme isotrope d'un potentiel, qui contient cette contribution, soit toujours attractif à longue portée.

$$V_{disp} = -\frac{3}{2} \left(\frac{I_a I_b}{I_a + I_b} \right) \frac{\alpha_a \alpha_b}{R^6} \quad (2.21)$$

où I_a et I_b sont les potentiels d'ionisation, et α_a , α_b sont les polarisabilités des deux molécules. Cette formule met en lumière la nature attractive et quantique de cette interaction. Voir par exemple le chapitre 13 de (82) pour une discussion plus approfondie des forces de dispersion.

2.3 Eléments de spectroscopie moléculaire

La spectroscopie est l'outil qui nous permet un premier déchiffrement d'une grande partie des signaux que nous recevons des molécules en astrophysique. Les fréquences d'absorption ou d'émission d'une molécule dépendent de sa structure, de sa géométrie et de son état (solide ou gazeux). Les transitions d'électrons entre différentes orbitales sont responsables du spectre électronique, observable dans l'ultra-violet et le visible¹⁰ (quelques $10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Les vibrations internes des molécules, phénomène de moindre énergie (quelques $10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$) donnent un spectre dans le domaine infrarouge. Finalement, la rotation propre des molécules autour de leur centre de masse est encore moins énergétique (quelques $10^0 - 10^1 \text{ cm}^{-1}$), et est observable dans le domaine (sub)millimétrique et radio.

Deux références utiles en matière de spectroscopie moléculaire sont les ouvrages de Gordy et Cook (68) et de Townes et Schawlow (164). Les quelques éléments de spectroscopie moléculaire donnés ici en sont largement inspirés, ainsi que de (132) (par filiation).

2.3.1 Rotateur linéaire

Parmi les molécules linéaires, on trouve bien sûr toutes les diatomiques. Certaines classes de polyatomiques le sont aussi. Ces molécules n'ont qu'un moment d'inertie I (deux composantes du tenseur d'inertie sont non nulles, mais égales). Dans l'hypothèse RB, leur hamiltonien de rotation est donc simplement $J^2/2I$. En résolvant l'équation de Schrödinger stationnaire associée à ce hamiltonien, on trouve que les états propres sont les harmoniques sphériques Y_j^m , et les énergies associées, indépendantes de m (la projection de J sur l'axe z), valent $\frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)$. Le niveau j a donc une dégénérescence $2j+1$. Les fréquences de transition entre deux niveaux sont données par la différence d'énergie : $\nu = \frac{E_{j+1} - E_j}{h} = \frac{\hbar(j+1)}{2\pi I} = 2B(j+1)$, où $B = \frac{h}{4\pi I}$ est la *constante de rotation* de la molécule qui – tout comme le moment d'inertie I – ne dépend que de la distribution de masses dans la molécule.

Pour les ordres de grandeur, les masses des molécules qui nous intéresseront font généralement de 10 à 100 uma, les longueurs des molécules étant de l'ordre de 1 à $10 a_0$. On trouve ainsi une constante de rotation de 10^{10} à 10^{11} Hz (de quelques 10^{-1} à 10^1 cm^{-1}), ce qui situe les transitions purement rotationnelles de ce type de molécules dans le domaine infrarouge lointain et millimétrique.

Notons encore que pour raffiner légèrement l'hypothèse rotateur rigide, on peut introduire une constante de distorsion centrifuge, qui rend compte de l'accroissement du moment d'inertie sous l'effet de la rotation. Nous ne discuterons pas dans la suite cette amélioration.

¹⁰Pour rappel, les couleurs des objets que nous voyons avec nos yeux sont dues à de telles transitions.

2.3.2 Rotateur non linéaire

D'une façon générale, les molécules polyatomiques ne sont en majorité pas linéaires, et possèdent ainsi trois moments d'inertie non nuls. Leur hamiltonien de rotation s'écrit

$$H_{rot} = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \quad (2.22)$$

Où a, b, c , sont les trois axes principaux d'inertie. Par convention, on les nomme en sorte que $I_a \leq I_b \leq I_c$.

Toupie symétrique

Si deux des moments d'inertie (au moins) d'une molécule sont égaux, on la nomme toupie symétrique. Le traitement quantique de ces molécules est relativement aisé. On les scinde en trois catégories : prolates, oblates et sphériques.

Toupie prolate C'est le cas $I_a < I_b = I_c$. Ces molécules sont allongées (ellipsoïde d'inertie en forme de cigare). On a

$$H_{rot} = \frac{J^2}{2I_b} - \frac{J_a^2}{2I_b} + \frac{J_a^2}{2I_a} = \frac{1}{2}(J_a^2(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b}) + \frac{J^2}{I_b}) \quad (2.23)$$

On a donc deux « bons » nombres quantiques : J et K , la projection de J sur l'axe a ($|K| \leq J$). De cette formule, il découle que l'énergie rotationnelle vaut

$$E_{rot}/h = (A - B)K^2 + BJ(J + 1) \quad (2.24)$$

Le terme $(A - B)$ est positif, si bien qu'à J fixé, l'énergie augmente avec K . La dégénérescence de chaque état vaut simplement 2 (symétrie $\pm K$).

Toupie oblate Dans ce cas $I_a = I_b < I_c$. L'ellipsoïde d'inertie de ces molécules a une forme de soucoupe volante. Un exemple est l'ammoniac (NH_3). Suivant un développement similaire au paragraphe précédent, on obtient

$$E_{rot}/h = (C - B)K^2 + BJ(J + 1) \quad (2.25)$$

Ici, $C - B$ est négatif, et l'énergie des niveaux de rotation diminue donc avec K , à J fixé. La dégénérescence rotationnelle vaut toujours 2.

Toupie sphérique Les trois moments d'inertie sont égaux : $I_a = I_b = I_c$. Deux exemples sont le méthane (CH_4) et l'hexafluorure de soufre (SF_6). Du fait de leur grande symétrie, ces molécules n'ont pas de moment dipolaire. L'énergie de rotation est identique au cas diatomique :

$$E_{rot}/h = BJ(J + 1) \quad (2.26)$$

La dégénérescence est donc à nouveau $2J + 1$.

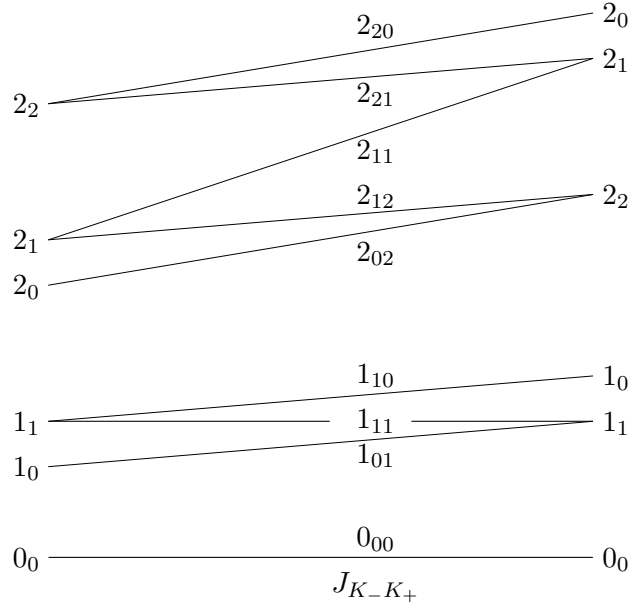


FIG. 2.2 – Comportement typique des niveaux d'énergie (échelle verticale) d'un rotateur asymétrique. A et C sont fixés, et B varie de gauche à droite, valant A à gauche (cas limite prolate) et C à droite (cas oblate).

Toupie asymétrique

Pour de telles molécules, on a par convention $I_a < I_b < I_c$. Beaucoup de molécules intéressantes (la plupart) d'un point de vue astrophysique sont de ce type, le plus général : eau (H_2O), formaldéhyde (H_2CO), méthanol (CH_3OH), ... Pour une bonne partie d'entre elles, deux moments d'inertie sont assez proches, et elles sont alors presque des toupies prolates $I_a < I_b \lesssim I_c$ ou oblates $I_a \lesssim I_b < I_c$. Un paramètre (κ) quantifie le degré de symétrie de la molécule

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (2.27)$$

Il vaut +1 dans le cas limite oblate, et -1 pour le cas prolate. La non-symétrie, même faible, permet de lever la dégénérescence $\pm K$. Les niveaux rotationnels d'une toupie asymétrique peuvent être spécifiés par la donnée de J , K_{+1} et K_{-1} . Ces deux derniers nombres ne sont pas de vrais nombres quantiques¹¹, mais donnent la limite prolate et oblate. La figure 2.2 montre comment l'on obtient qualitativement les niveaux d'énergie à partir de ces deux limites.

Les énergies totales (par opposition à réduites) des premiers niveaux de rotation peuvent s'exprimer assez simplement en fonction du paramètre κ , ou alors directement en fonction de A, B et C. La table 2.1 liste les premiers niveaux.

¹¹Il n'est pas possible d'avoir trois nombres quantiques pour la rotation, vu qu'on ne peut avoir que trois opérateurs pour former un ECO (ensemble complet d'observables qui commutent (45)) : le hamiltonien, le moment angulaire J , et une de ses projections, J_a par exemple. K_{+1} et K_{-1} sont donc des pseudo nombres quantiques.

$J_{K_-K_+}$	$E_{K_-K_+}/h$
0 ₀₀	0
1 ₀₁	$B + C$
1 ₁₁	$A + C$
2 ₀₂	$2 \left[A + B + C - \sqrt{(B - C)^2 + (A - C)(A - B)} \right]$
2 ₁₂	$A + B + 4C$
2 ₁₁	$A + 4B + C$
2 ₂₁	$4A + B + C$
2 ₂₀	$2 \left[A + B + C + \sqrt{(B - C)^2 + (A - C)(A - B)} \right]$

TAB. 2.1 – Energies (exactes) des premiers niveaux rotationnels d’une toupie asymétrique rigide en fonction de ses constantes de rotation.

Règles de sélection Les molécules homonucléaires n’ont pas de dipôle. Or on peut montrer qu’un dipôle induit dans une molécule linéaire des ΔJ de 0 ou ± 1 ((45), p.1300 et ss.). L’opérateur dipôle \mathbf{D} n’est autre que le produit d’une charge avec un opérateur multiplication par \mathbf{z} : $\mathbf{D} = q\mathbf{z}$. Or on peut exprimer \mathbf{z} comme $z = CrY_{10}(\theta, \phi)$. Ainsi, quand on fait agir l’opérateur dipôle sur un état initial, il va changer le nombre principal de rotation ± 1 . Réciproquement, le dipôle est le seul multipôle capable d’induire des ΔJ de ± 1 . De même, on associe les transitions avec $\Delta J = \pm 2$ au quadrupôle, et ainsi de suite pour les multipôles d’ordre plus élevé. Les amplitudes de transition perdent cependant plusieurs ordres de grandeur quand on augmente le degré du multipôle. Dans le cas des homonucléaires, il n’y a donc pas de transition avec $\Delta J = 1$. De façon plus générale, les transitions permises entre niveaux d’une toupie asymétrique dépendent en premier lieu des moments dipolaires de la molécule. Notons μ_a, μ_b et μ_c les composantes du moment dipolaire selon les axes principaux d’inertie.

Si $\mu_a \neq 0, \mu_b = \mu_c = 0$, *i.e.* si le seul moment dipolaire non nul est selon l’axe du plus petit moment d’inertie, la molécule suit des règles de transition de type *a* :

$$\Delta_{K_-} = 0, \pm 2, \pm 4 \quad \text{et} \quad \Delta_{K_+} = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \quad (2.28)$$

Le formaldéhyde en est un exemple : son dipôle est aligné selon l’axe CO. Ainsi, la transition $1_{01} - 0_{00}$ est permise, quand les transitions $1_{10} - 0_{00}$ et $1_{11} - 0_{00}$ sont interdites.

Si $\mu_b \neq 0, \mu_a = \mu_c = 0$, la molécule suit des règles de transition de type *b* :

$$\Delta_{K_-} = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \quad \text{et} \quad \Delta_{K_+} = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \quad (2.29)$$

Si $\mu_c \neq 0, \mu_a = \mu_b = 0$, la molécule suit des règles de transition de type *c* :

$$\Delta_{K_-} = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \quad \text{et} \quad \Delta_{K_+} = 0, \pm 2, \pm 4 \quad (2.30)$$

Si plusieurs composantes du moment dipolaire sont non nulles, l’ensemble des transitions permises pour chaque composante non nulle sont permises.

2.3.3 Vibration

Nous n’allons pas entrer ici dans le détail, mais – notamment à cause de ce que nous ferons sur l’eau au chapitre 5 – il convient de donner quelques éléments sur la spectroscopie vibrationnelle

des molécules.

Les diatomiques sont le cas le plus simple de « vibreur ». Elles n'ont qu'un mouvement d'élongation/contraction (*stretching*). La connaissance théorique du spectre de vibration requiert celle, préalable du potentiel intramoléculaire. Il faut donc un calcul *ab initio* où les distances intramoléculaires varient pour pouvoir retrouver ces fréquences théoriquement. Notons cependant qu'on en a en général aussi une excellente connaissance expérimentale. Pour les molécules polyatomiques, des modes vibration plus complexes sont à considérer : pliage, élongation symétrique, *etc.* Pour les décrire, on écrit le hamiltonien de vibration d'une façon bien choisie (en coordonnées normales, voir par exemple (158) pour le cas triatomique), et on construit ainsi ce que l'on nomme modes normaux de vibrations.

2.4 Théorie de collision

2.4.1 Formalisme de collision quantique

Après avoir traité les aspects de calcul de surface et de spectroscopie, attelons-nous à présent à ceux de dynamique de collision entre molécules. Nous allons dans la suite considérer le cas le plus simple de collision moléculaire faisant intervenir un couplage ro-vibrationnel : la collision entre un diatome vibrant et un atome. Cela permet de bien appréhender la physique de la collision sans trop alourdir les notations. La généralisation aux systèmes à plus de dimensions ne pose pas de difficultés conceptuelles, mais uniquement algébriques.

Avant de commencer, rappelons encore qu'historiquement, le formalisme *close coupling* a été pour la première fois appliqué aux collisions moléculaires par Arthurs et Dalgarno (18), en 1963.

Dans le centre de masse, l'équation de Schrödinger stationnaire s'écrit¹²

$$(T_r + T_R + v_{di} + V_I(r, R, \theta) - E) \Psi^{JM}(\vec{R}, \vec{r}) = 0 \quad (2.31)$$

avec

$$T_r = -\frac{1}{2m} \nabla_r^2 \quad \text{et} \quad (2.32)$$

$$T_R = -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 \quad (2.33)$$

où m est la masse réduite du diatome et μ celle du complexe. E est l'énergie totale. La distance interatomique dans le diatome est notée r , R est la distance entre l'atome et le centre de masse du diatome et θ est l'angle entre \vec{R} et \vec{r} . Le terme v_{di} est le potentiel du diatome isolé, et $V_I(r, R, \theta)$ est l'énergie d'interaction. Pour résoudre l'équation (2.31), on décompose la fonction $\Psi^{JM}(\vec{R}, \vec{r})$ de la sorte

$$\Psi^{JM}(\vec{R}, \vec{r}) = \frac{1}{R} \sum_n C_n(R) \phi_n(\hat{R}, \vec{r}) \quad (2.34)$$

où la fonction de canal [$n \equiv (\nu j l; JM)$] est donnée par

$$\phi_n(\hat{R}, \vec{r}) = \frac{1}{r} \chi_{\nu j}(r) \sum_{m_j, m_l} (j, l, J | m_j, m_l, M) Y_{m_j}^j(\hat{r}) Y_{m_l}^l(\hat{R}) \quad (2.35)$$

¹²Dans les développements qui suivent, nous avons posé $\hbar = 1$.

Les nombres quantiques de vibration et de rotation sont notés ν et j , respectivement, et l est le moment angulaire orbital de l'atome par rapport au diatome. J est le moment angulaire total ($\vec{J} = \vec{j} + \vec{l}$), M est la projection de J sur un axe fixe z , et $(j, l, J|m_j, m_l, M)$ est un coefficient de Clebsch-Gordan. La résolution du problème collisionnel est donc réduite à la connaissance de l'ensemble des coefficients $C_n(R)$.

Les valeurs propres $\epsilon_{\nu j}$ (énergies de ro-vibration) sont obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger radiale (r) du diatome

$$\left(-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{j(j+1)}{2mr^2} + v_{H_2}(r) \right) \chi_{\nu j}(r) = \epsilon_{\nu j} \chi_{\nu j}(r) \quad (2.36)$$

en développant $\chi_{\nu j}(r)$ sur une base de polynômes d'Hermite¹³. En prenant $\sum_n C_n(R) \langle \phi_i | M | \phi_n \rangle$, où M est le membre de droite ou de gauche de (2.31), et en utilisant (2.34), (2.35) et (2.36) dans (2.31), on arrive au système d'équations *close coupling*

$$\left(\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l_i(l_i+1)}{R^2} + 2\mu E_i \right) C_i(R) = 2\mu \sum_n C_n(R) \langle \phi_i | V_I | \phi_n \rangle \quad (2.37)$$

où $E_i = E_{\nu j} = E - \epsilon_{\nu j}$ est l'énergie cinétique initiale – ce que nous nommerons par la suite *énergie de collision* – et l_i est le moment angulaire orbital dans le i ème canal. On s'est ainsi ramené à la résolution d'un système d'équations différentielles du second ordre avec comme inconnues les coefficients $C_i(R)$. C'est, en quelques équations, l'essence de tout le formalisme *close coupling*.

On définit encore la **matrice** $S_{jj'\ell\ell'\nu\nu'}^J$ par le comportement à longue portée de nos coefficients C_n . On impose qu'asymptotiquement

$$C_n(R) \sim \delta_{jj'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{\nu\nu'} \exp[-i(k_{jj}R - \frac{1}{2}l\pi)] - \left(\frac{k_{jj}}{k_{j'j}} \right)^{\frac{1}{2}} S_{jj'\ell\ell'\nu\nu'}^J \exp[+i(k_{j'j}R - \frac{1}{2}l'\pi)] \quad (2.38)$$

où $k_{j'j}^2 = 2\mu [E_{\nu j} + \frac{1}{2I}(j(j+1) - j'(j'+1))]$. On peut donc comprendre cette matrice S comme « l'opérateur » qui à chaque coefficient radial associe une amplitude d'onde sortante (second terme), pour une onde entrante donnée par le premier terme. Cette matrice contient absolument toute l'information sur la collision, et est la base du calcul de toutes les grandeurs relatives à cette dernière (sections efficaces de collision, sections d'élargissement par pression, sections de transitions hyperfines, ...). Elle est diagonale en J (cela reflète la conservation du moment cinétique total lors de la collision), et est indépendante de M .

La section efficace totale de collision, qui dépend des états initial et final, s'obtient à partir de cette matrice S

$$\sigma_{\nu j \rightarrow \nu j'}(E_{\nu j}) = \frac{\pi}{(2j+1)k_{jj}^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \sum_{l=|J-j|}^{J+j} \sum_{l'=|J-j'|}^{J+j'} |\delta_{jj'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{\nu\nu'} - S_{jj'\ell\ell'\nu\nu'}^J(E)|^2 \quad (2.39)$$

On voit apparaître dans cette formule une somme sur J . A chaque J on associe ainsi la notion d'*onde partielle*. Dans la pratique, la somme sur J ne peut bien sûr pas aller à l'infini. Par contre, on s'attend à ce que la contribution des ondes partielles décroisse lorsque J augmente. C'est une des difficultés d'un code de collision, que de trouver la troncation pertinente de cette somme,

¹³Pour rappel, les polynômes d'Hermite forment une base orthogonale complète de polynômes de $r \in (-\infty, \infty)$, avec mesure $\exp(-r^2)dr$.

qui réalise un bon compromis entre la précision recherchée et le coût (en temps notamment) du calcul.

Finalement, le taux de collision est simplement la moyenne thermique de cette section efficace, obtenue en supposant une distribution boltzmannienne des vitesses des particules :

$$k_{\nu j \rightarrow \nu' j'}(T) = \beta^2 \sqrt{8/\mu\pi} \beta \int_0^\infty dE_{\nu j} \sigma_{\nu j \rightarrow \nu' j'}(E_{\nu j}) E_{\nu j} e^{-\beta E_{\nu j}} \quad (2.40)$$

où β est le facteur de Boltzmann ($\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B étant la constante de Boltzmann). Ce taux a les dimensions d'un débit (cm^3/s). Ainsi, si on le multiplie par une densité de particules dans un état donné, on obtient simplement le nombre de transitions par seconde.

Connaissant le taux de transition de νj vers $\nu' j'$, on retrouve facilement celui de νj vers $\nu' j'$. On a

$$k_{\nu' j' \rightarrow \nu j}(T) = \frac{g_{\nu j}}{g_{\nu' j'}} k_{\nu j \rightarrow \nu' j'}(T) e^{-\Delta E/k_B T} \quad (2.41)$$

où $\Delta E = E_{\nu j} - E_{\nu' j'}$. Cette relation est une conséquence de la micro-réversibilité¹⁴. Dans certains calculs, la vérification a posteriori de la balance détaillée peut être une validation interne des calculs.

Une chose n'est pas triviale de prime abord dans cette formule : on suppose une distribution boltzmannienne des vitesses des particules (essentiellement H_2 , pour rappel). Or on calcule justement des taux pour décrire des phénomènes hors équilibre thermodynamique. C'est le même problème que de parler de la température du milieu. Il y a en fait quatre températures : cinétique, de rotation, de vibration et du rayonnement. Ici c'est la température cinétique qui compte. Les particules sont supposées thermalisées en vitesse de translation, et cela nous permet de définir cette température cinétique et de calculer un taux¹⁵. Par contre, elles ne le sont pas en rotation ou en vibration, les phénomènes que nous nous attelons à décrire en calculant ces taux.

Si un calcul de collision est entrepris dans le but d'obtenir de tels taux de collisions, on voit qu'il faudra s'efforcer de trouver une bonne approximation de l'intégrale (2.40) en énergie. A nouveau, on ne peut calculer les sections efficaces en tout point, mais il faut choisir une grille d'énergie adaptée. Comme les sections efficaces sont des fonctions souvent résonantes (en tout cas près du seuil de leur transition), la grille d'énergie doit parfois être très fine pour ne pas manquer ces résonances. Nous donnerons des détails quantitatifs au moment de l'étude des différents systèmes moléculaires. Notons encore que pour résoudre les équations CC et trouver ces sections efficaces, nous emploierons un code générique (MOLSCAT (90)), dont nous parlerons au chapitre 4.

2.4.2 Approximations de découplage

Une des principales limitations à l'application de ce formalisme quantique est sa lourdeur. Dès que l'énergie de collision est suffisamment élevée, le nombre d'états couplés lors de la collision explose rapidement. Or le temps de calcul pour le *close coupling* (CC) est environ proportionnel au cube du nombre d'états couplés. Cela émane de l'algorithmique du problème, qui fait intervenir inversion et diagonalisation de matrices. Pour donner un ordre de grandeur de temps de

¹⁴Dans l'ensemble micro-canonique qui est celui de notre statistique boltzmannienne, la symétrie par renversement du temps est vérifiée.

¹⁵Il y a un contre-exemple à cela : la diffusion ambipolaire. Le mouvement d'ions dans un milieu soumis à un champ magnétique peut induire des champs cohérents de vitesse des neutres qui ne sont alors plus boltzmanniens.

calcul, si on a $N=1000$ états couplés, une itération fera quelques milliards d'opérations. Les machines actuelles effectuent typiquement quelques Gflop/s, ce qui fait quelques secondes de calcul par itération. Il y a quelque 10^2 à 10^3 pas d'intégration, et une centaine de canaux. Cela fait déjà quelque chose de l'ordre de 10^5 secondes (~ 250 heures) pour un calcul pas démesuré à une seule énergie. Sur le système $\text{HC}_3\text{N-H}_2$, le temps de calcul passe du simple (6000 s) au double entre 70 et 80 cm^{-1} d'énergie totale. Multipliez cela par le nombre d'énergies nécessaires à la description fine des sections efficaces, soit à nouveau 10^2 à 10^3 , et vous comprendrez que pour beaucoup de systèmes, il n'est pas encore envisageable de mener à terme des calculs CC au-delà de quelques centaines de cm^{-1} , voire même de quelques dizaines, pour les molécules à très grande densité d'états rotationnels (beaucoup d'états couplés, $B_{\text{rot}} \lesssim 1 \text{ cm}^{-1}$, typiquement). Si c'est encore un problème aujourd'hui, ça l'était à plus forte raison il y quelques dizaines d'année. Si bien que les collisionnistes se sont assez rapidement mis à la recherche d'approximations à ce formalisme quantique qui permettraient de gagner un, voire plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul. Les deux approximations les plus couramment usitées de nos jours sont le *coupled states* (CS) et l'*infinite order sudden approximation* (IOS).

Approximation CS

Cette approximation – dans la forme où nous l'emploierons – a été proposée en premier par MacGuire et Kouri (119). Sur l'équation 2.31, on applique un changement de coordonnées (opérateur de rotation), qui fait passer d'une représentation *space-fixed* (SF) à *body-fixed* (BF). En plus des termes radiaux et du potentiel, la nouvelle équation de Schrödinger fait apparaître l'opérateur \mathbf{I} , qui agit sur les fonctions d'onde BF, qui ne sont pas ses fonctions propres. Si cet opérateur était remplacé par ses valeurs propres $\hbar^2 l(l+1)$, on aurait une équation purement radiale dans ce système d'axes. Cela montre que la non séparabilité du problème est de nature plus cinématique que dynamique, car elle apparaît lors de l'évaluation de $\vec{l}^2 = (\vec{J} - \vec{j})^2$, et pas du potentiel. L'approximation CS consiste justement à remplacer \mathbf{I}^2 par $\hbar^2 l(l+1)$. Cela revient à dire que l'on a découplé \vec{l} et \vec{j} , puisque \vec{l} ne dépend plus de \vec{J} et \vec{j} . L'interprétation physique de cette approximation est que l'on néglige le couplage de Coriolis entre moment cinétique orbital et rotation propre de la molécule.

Il est aussi possible d'écrire l'équation de Schrödinger en termes de \vec{J} , et de faire une formulation en \vec{J} , et non plus en \vec{l} de l'approximation CS (130). La correspondance entre ces deux versions est donnée dans (99). Dans un autre article (100), le même Krems utilise sur Ar-HF la version « J » du CS pour calculer des sections ro-vibrationnelles, mais stipule bien que la version « l » est plus précise en général, et surtout plus adaptée dans le calcul de grandeurs dépendant de l'orientation (97).

D'un point de vue technique, moins d'états sont donc couplés, et les temps de calcul sont 3 à 10 fois moindres que pour le CC. Du côté qualitatif, cette approximation n'est jamais très mauvaise. Elle peine à décrire le régime résonant des sections efficaces¹⁶ (proche du seuil), mais n'est généralement pas plus éloignée que 20% de la valeur CC au-delà.

Approximation IOS

L'approximation IOS est beaucoup plus restrictive que le CS. Elle néglige en effet la rotation des molécules pendant la collision, même si finalement on reconstruit des sections inélastiques de rotation ! Dans le hamiltonien, on néglige les énergies de rotation ($\hbar^2 B j(j+1)$). Cette ap-

¹⁶Ces résonances proviennent en partie de couplage cinématiques.

proximation est donc valable si l'énergie de collision est bien plus grande que celle de rotation. Autrement dit, il faut que la collision se passe dans un temps où les molécules n'auront presque pas tourné. La forme employée dans le code MOLSCAT (90), est dérivée dans (66). Ce ne sont plus que des équations différentielles du second ordre qui sont à résoudre.

Une approximation de la matrice S est obtenue à partir de l'approximation CS. On construit avec cette matrice les sections efficaces généralisées $Q_L(E)$, desquelles sont finalement extraites les sections efficaces d'état à état.

La non-nécessité de propager radialement les équations différentielles représente un énorme gain de temps, et les calculs IOS sont souvent plus de 100 fois plus rapides que le CC. Ils présentent par contre le désavantage d'être non physiques près du seuil, puisque les sections d'excitation y explosent, quand elles devraient s'annuler. Cela vient du fait que l'on néglige la rotation. Ainsi, le caractère « explosif » des sections, en $1/E$ (eq. 2.39) est maintenu, même proche du seuil.

Validité des approximations

Le gros inconvénient des deux approximations présentées est qu'il n'y a pas de moyen théorique d'évaluer les erreurs commises. Ainsi, des calculs faits avec ces approximations devront toujours être validés, au moins à quelques énergies de collision, par des calculs quantiques exacts (CC). Les deux approximations sont d'autant meilleures que l'on est loin du seuil de la transition considérée, et si l'on constate un bon accord à une certaine énergie, on pourra en toute confiance utiliser l'approximation à plus haute énergie sans autre vérification. En effet, plus l'énergie totale augmente, moins l'on est sensible aux détails du potentiel d'interaction, et donc aux couplages induits par les coefficients radiaux.

2.4.3 Formalisme de collision classique

Le calcul quantique des sections efficaces de collision présente l'avantage d'être exact, tout du moins dans la limite d'un nombre infini de canaux couplés. Il a par contre deux gros défauts, qui sont sa lourdeur en temps de calcul, et le caractère non intuitif de la dynamique quantique.

Une alternative à la méthode quantique est l'approche Monte Carlo quasi-classique de trajectoires (MCQCT). Nous y avons fait appel sur deux systèmes : $\text{HC}_3\text{N-H}_2$ et $\text{H}_2\text{O-H}_2$. Dans le premier cas, cela nous a servi à compléter les résultats quantiques là où de tels calculs n'étaient plus faisables à cause de ladite lourdeur. Dans le second cas (voir section 5.5 et annexes E.2.2, E.3.1), il s'agissait d'une étude préliminaire destinée à guider les choix d'approximations pour la future résolution quantique du problème.

La méthode consiste à résoudre la dynamique par le formalisme hamiltonien classique. On choisit un ensemble de conditions initiales, et on résout pour ces conditions la dynamique hamiltonienne. L'ensemble forme ce que nous appelons une trajectoire.

La méthode est « Monte Carlo » dans le sens où l'on calcule un grand ensemble de trajectoires, et pour chaque trajectoire les conditions initiales sont tirées au hasard, en respectant toutefois une distribution uniforme sur l'hypervolume de définition des coordonnées généralisées et de leurs moments conjugués. Dans cette philosophie, le couple d'angles (θ, ϕ) rencontrés dans le système de coordonnées sphériques, par exemple, a la même probabilité de représenter n'importe quel point de la sphère unité. Cette méthode est particulièrement adaptée pour les systèmes à beaucoup de dimensions. En effet, l'erreur ne dépend pas du nombre de dimensions, mais du nombre de points échantillonnés (77). Cette méthode présente de plus l'avantage d'être

facilement implémentable du point de vue numérique.

De manière générique, le nombre de trajectoires à intégrer dépend du problème considéré et de la précision recherchée. Si, sur un échantillon de N trajectoires, $N(e)$ conduisent à l'événement considéré (par exemple, le passage de l'état de pliage $\nu_2 = 1$ à $\nu_2 = 0$), la probabilité de cet événement est simplement

$$P(e) \simeq \frac{N(e)}{N} \quad (2.42)$$

Cette relation est exacte dans la limite $N \rightarrow \infty$. Si le nombre de trajectoires est suffisamment grand, la déviation standard (qui est en quelque sorte une évaluation de l'erreur) est approximativement égale à

$$\sigma = \left(\frac{N - N(e)}{NN(e)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.43)$$

Ecrivons $N(e)$ comme une fraction de N : $N(e) = \alpha N$, $\alpha \in [0, 1]$. La formule ci-dessus présente un cas limite évident : si α est petit, $\sigma \propto 1/N(e)^{1/2}$. Ceci veut dire que plus l'événement considéré est improbable, plus il faudra de trajectoires. C'est là le principal inconvénient de la méthode Monte Carlo. Les collisions inélastiques que nous étudions étant toujours peu probables par rapport aux processus élastiques, on se retrouve la plupart du temps dans ce cas. Pour donner un ordre de grandeur, dans nos calculs $\text{HC}_3\text{N-H}_2$, les événements les plus probables ont $N(e) \simeq 500$, sur 10 000 trajectoires. On trouve donc $\sigma \simeq \left(\frac{1}{500}\right)^{1/2} \simeq 5\%$. L'erreur liée au Monte Carlo est donc toujours d'au moins 10% (si on prend : erreur $\geq 2\sigma$), mais souvent plus pour les processus moins probables.

Binning La traitement classique soulève une autre difficulté. On choisit en effet aisément des conditions initiales correspondant à des valeurs quantiques. Par contre, toutes les grandeurs physiques sont propagées de façon continue lors de la résolution classique de la dynamique de collision, et les résultats finals n'ont aucune raison de tomber sur une valeur quantique. Cependant, on doit quand même assigner l'état final à un état quantique. Cela se fait par la technique du *binning*, qui consiste à construire des boîtes autour des valeurs quantiques, et à dire : « si une variable tombe dans cette boîte, c'est qu'elle est dans cet état quantique ». Par exemple, si l'on quantifie l'action, ces boîtes auront généralement une largeur d'un quantum ($1\hbar$) : la valeur quantique $\pm \frac{1}{2}\hbar$. Dans le cas homonucléaire, ces boîtes auront une largeur double.

Cette technique n'est pas sans poser quelques difficultés. Notamment, toutes les variables ne sont pas indépendantes, et on peut choisir de quantifier à l'aide d'une variable plutôt qu'une autre, mais comment savoir quel est le bon choix ? Un autre problème sont les processus élastiques. Ils sont tellement plus probables que ceux inélastiques que la distribution classique des valeurs autour de la valeur quantique « déborde » dans les boîtes inélastiques. Cette pollution est difficile à éliminer, et les sections de transitions proches de l'élastique se retrouvent ainsi souvent surestimées.

Paramètre d'impact Pour caractériser géométriquement la collision, on décompose le vecteur intermoléculaire \vec{R} en sa composante parallèle à la vitesse du projectile (d), et sa composante perpendiculaire (b), appelée paramètre d'impact. Pour les calculs de collisions, on choisit d suffisamment grand pour que le potentiel intermoléculaire soit négligeable en regard de l'énergie de collision, qui est l'énergie cinétique dans le centre de masse, sans la rotation propre des molécules. d vaudra typiquement quelques dizaines d' a_0 pour le type de systèmes que nous étudions.

En ce qui concerne b , il peut en principe prendre toutes les valeurs entre 0 et l'infini. Mais la probabilité d'un événement induit par la collision tend vers zéro à l'infini. Cette décroissance de probabilité est généralement assez « raide » au-delà d'une certaine valeur de b . Quelques centaines de trajectoires suffisent la plupart du temps pour déterminer le paramètre b tel que plus aucun événement ne se produit, appelé b_{max} . Pour chaque trajectoire, le paramètre d'impact est lui aussi choisi par un tirage Monte Carlo (cf (95), fig. 1).

Sections efficaces de collision La probabilité $P(e)$ de conduire à un événement particulier pour une condition initiale donnée est binaire : soit l'événement se produit, soit il ne se produit pas. On obtient la section efficace (intégrale) de collision en faisant la moyenne de cette probabilité sur toutes les conditions initiales. Grâce à la procédure Monte Carlo, cette intégrale se calcule simplement comme

$$\sigma_e(E_c, I) = \lim_{N \rightarrow \infty} \pi b_{max}^2 \frac{N(e)}{N} \simeq \pi b_{max}^2 \frac{N(e)}{N} \quad (2.44)$$

Où I est l'état initial (rotation, vibration, ...), et E_c est l'énergie de collision. Si l'événement e est le passage d'un état initial I à un état final F , on écrira aussi

$$\sigma_e(E_c, I) \equiv \sigma(E_c, I, F) \equiv \sigma_{I \rightarrow F}(E_c) \quad (2.45)$$

Le calcul d'un taux de collision à partir de ces sections se fait simplement comme pour les sections quantiques (distribution boltzmannienne de vitesses).

Limites de l'approche classique

Le formalisme classique présente certains avantages du point de vue de la compréhension de ce qui se passe, nous l'avons vu. Cependant, il a aussi des limites intrinsèques insurmontables. Au nombre de celles-ci figurent l'erreur Monte Carlo en $1/\sqrt{N}$ et celle due au traitement continu de variables quantiques, qui force à un *binning* à la sortie, avec les problèmes que nous venons de voir.

Un autre problème est l'absence de tous les effets quantiques parfois importants : effet tunnel, résonances dans les sections efficaces, et effets d'interférence. Dans le chapitre 4, nous verrons apparaître des phénomènes d'alternance en fonction de J dans la valeur des taux de collision, associés à des interférences de nature purement quantique. Le formalisme classique ne peut pas rendre compte de ces subtilités (à part au prix d'artifices *a posteriori*, voir paragraphe 4.5.2, page 111).

Finalement, il y a un autre problème plus spécifique, mais qui nous concerne à cause de notre intérêt pour l'eau. Faure et Wiesenfeld (60) ont montré que la méthode de *binning* standard utilisée pour des rotateurs linéaires ne peut normalement pas être généralisée au cas des toupies asymétriques. Il y a en effet des ambiguïtés dans la correspondance entre action finale et états de rotation quantiques. Ces ambiguïtés sont dues au fait qu'il apparaît des paires d'états indistinguables (ayant la même action) à tous les niveaux de théorie semi-classique.

Cependant, revenant à la charge dans le cadre de calcul de taux classiques pour H_2O-H_2 , nous (principalement Alexandre Faure) avons pu montrer que dans le cas d'une molécule présentant deux formes distinctes para et ortho, comme c'est le cas pour l'eau, ces ambiguïtés peuvent être levées en supposant qu'il n'y a pas pendant la collision de passage d'une forme à l'autre. Quantiquement, c'est en effet la règle. Ainsi, en ajustant le *binning* à cette nouvelle contrainte, on peut obtenir des taux rotationnels d'état à état. Notons que cette étude a été faite avec le

potentiel de Philips *et al.*(137) (et non pas le nôtre), car c'est le seul pour lequel des taux de collision quantiques à suffisamment haute température (100 K) existent (136). Les résultats ainsi trouvés sont étonnamment bons, avec une reproduction mieux que qualitative de la structure en J des taux de collision, et une précision moyenne meilleure qu'un facteur 2. Ce résultat fait donc l'objet d'une publication commune donnée en annexe (E.6.1). On arrive à la conclusion que le classique peut être une alternative intéressante à un traitement quantique de la collision dans le cas de systèmes avec une grande densité d'états (de petites constantes rotationnelles). Il serait intéressant à cet égard de comparer pour un tel système des taux obtenus par traitement quantique approximé, tel qu'IOS, à ceux obtenus par notre méthode classique.

2.5 Validation de l'approche numérique

Tout le travail que nous faisons, tous les résultats que nous obtenons, ne sont que le fruit de la théorie. Théorie pure (mécanique quantique) à la base, approximations qu'on espère pas trop fumeuses (on le vérifie *a posteriori*), et finalement, résolution numérique du problème approximé. Par la pratique et la connaissance que nous avons de notre travail, nous acquérons légitimement une certaine foi en nos résultats. Ceci dit, pour en avoir parlé avec des astronomes ou des expérimentateurs, la question qui revient le plus souvent reste de loin celle de la validité de nos calculs. « Comment êtes-vous sûr de la véracité de ce que vous obtenez ? » et, question subsidiaire, « Comment quantifiez-vous la précision de vos calculs ? »

La réponse se fait sous forme d'un triptyque dont nous n'avons pas toujours le bonheur de jouir. Validation théorique interne, validation par comparaison à d'autres calculs théoriques, indépendants (en termes de méthodes et de personnes) si possible, et finalement, comparaison à l'expérience. Dans le meilleur des cas, les trois éléments cohabitent. En résulte certes quelques discordes, mais la science progresse aussi à force de confrontations. Dans certains cas, au contraire, on est « seuls au monde », et nos travaux ne trouvent de crédit que par la rigueur dont nous aurons su faire preuve et, au travers du processus de publication, par la critique d'un ou plusieurs experts externes.

Tâchons de rester général. Qu'il s'agisse de calcul de surfaces, de leur ajustement, ou de calculs de collision, on dispose toujours d'un espace de « paramètres » au sens large, où les paramètres peuvent représenter un choix de méthode aussi bien qu'un critère de convergence, une taille de base, *etc.* On règle nos paramètres, on ajuste, on calcule, on réajuste, on recalcule, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on croie avoir un bon résultat, ou tout du moins un résultat dont on maîtrise la précision. Une façon générique de valider ce résultat est d'optimiser encore nos paramètres et de refaire, partiellement, un calcul dont on sait qu'il est meilleur par essence, ou alors suffisamment indépendant. Si le premier résultat est en accord avec ce calcul, on obtient une validation interne. S'il y a désaccord, il faut en comprendre l'origine, corriger l'erreur, et refaire les calculs proprement.

Il y a certes un certain flou sur la notion d'interne ou externe. Par exemple, la comparaison de taux de collisions obtenus par méthodes quantiques et classiques (voir chap. 4, $\text{HC}_3\text{N-H}_2$) est une validation interne (en termes de personnes), mais indépendante en termes de méthode (pour l'aspect collisionnel uniquement, les deux calculs utilisant le même potentiel).

La validation théorique externe consiste en la comparaison de tout ou partie de nos résultats avec un travail d'un autre groupe, avec lequel nous ne collaborons pas, ou pas au point d'utiliser mutuellement des résultats de l'autre pour obtenir nos propres résultats. Bien sûr, nous ne partons jamais de rien, et certaines choses sont obligatoirement considérées comme validées *a*

priori, et les deux groupes peuvent ainsi les utiliser sans qu'on considère qu'il y a recouvrement de méthodes ou d'hypothèses de travail. Pour prendre un exemple bateau, tout le monde (ou presque) emploie l'approximation de Born-Oppenheimer pour découpler mouvements électroniques et nucléaires, et ce n'est pas sur ce point-là que deux calculs de surfaces seront jugés indépendants. Idéalement, on a donc indépendance de méthode et de personnes, mais on doit parfois se contenter de la dernière. Enfin, même si deux groupes utilisent la même méthode, celle-ci étant validée par ailleurs, la comparaison entre leurs résultats constitue un test assez robuste de validité. Les éventuelles différences émergeant de cette comparaison doivent trouver une explication. Si ce n'est le cas, l'un des calculs, ou les deux sont remis en cause et d'autres calculs seront à faire.

Ultime luxe du théoricien, la comparaison à l'expérience. Là aussi, la barrière n'est pas toujours franche, puisque quelques données théoriques sont parfois nécessaires à l'interprétation de résultats expérimentaux. L'idéal étant une nouvelle fois de limiter l'interdépendance des résultats. Si l'expérimentateur X trouve sans employer nos résultats des grandeurs expérimentales en bon accord avec nos prédictions – cela concerne plus directement les sections efficaces et taux de collisions que les surfaces de potentiel –, c'est la meilleure validation, la plus indépendante, dont nous puissions rêver. Pour tester les surfaces, une comparaison des spectres de van der Waals expérimentaux et obtenus grâce à cette surface est un test robuste.

Comme nous le disions, nous disposons rarement simultanément des trois éléments. Et quand c'est par chance le cas... il n'est pas rare que les résultats ne s'accordent pas complètement. De manière générale, il est une tare que j'ai constatée aussi bien dans la littérature des « abinacistes »¹⁷ que dans celle de « collisionnistes » : c'est le manque de clarté sur la précision supposée du résultat obtenu. On présente souvent un calcul comme étant le meilleur parce que le plus récent, et parce qu'il a ceci ou cela de plus que la précédente référence, et cela semble suffire. Il serait peut-être plus avisé d'émettre quand même une prédiction transparente sur la précision escomptée. Pour certains systèmes (CO-H₂, par exemple), les valeurs tant théoriques qu'expérimentales se rapprochent au fil des ans, et l'on sait que l'on n'est plus très loin de la vérité. D'autres systèmes sont plus retors (NH₃-H₂) et présentent encore des désaccords en partie incompris entre théorie et expérience. Un effort particulièrement important doit être mis sur ces cas, afin d'obtenir des résultats sinon très précis, tout au moins fiables.

¹⁷Que le lecteur, dans sa grande clémence, me pardonne ce néologisme de très mauvais goût !

*What good is knowledge if it just floats in the air?
It goes from computer to computer... but nobody
actually knows anything.*

DON DELILLO
White noise

Chapitre 3

Potentiels d'interaction entre molécules rigides

Sommaire

3.1	Introduction	63
3.2	Représentation globale d'une surface	64
3.2.1	Système de coordonnées	64
3.2.2	Ajustement	65
3.3	Symétrie d'inversion	67
3.4	Coefficients radiaux de l'ajustement	68
3.4.1	Interprétation multipolaire	68
3.4.2	Inter/extrapolation	68
3.5	Validité et qualité d'un ajustement ?	70
3.6	Bâton-atome	72
3.6.1	CO-He	72
3.6.2	HC ₃ N-He	73
3.7	Bâton-bâton	81
3.7.1	CO-H ₂	81
3.7.2	HC ₃ N-H ₂	83
3.8	Toupies symétriques	87
3.9	Toupie asymétrique-atome	87
3.10	Toupie asymétrique-bâton	88
3.10.1	H ₂ O-H ₂	88
3.11	Synthèse	91
3.11.1	Synthèse de mes résultats	92

3.1 Introduction

Ce chapitre traite des aspects surface de potentiel pour des systèmes à deux molécules, dans l'hypothèse *rigid body*. Tant les calculs *ab initio* que les ajustements sont présentés, ainsi que certains aspects de topologie des surfaces. Cependant, je n'ai pas au cours de cette thèse fait moi-même des calculs *ab initio*. Sauf si le contraire est spécifié, ils sont l'apanage de Pierre Valiron. L'accent est donc plus mis sur les questions d'ajustements et de topologie, qui furent

	monoxyde de carbone	cyanoacétylène	eau
formule	CO	H–C≡C–C≡N	H ₂ O (H–O–H)
géom. interne [<i>a</i> ₀]	2.13992 ^a	2.000, 2.277, 2.604, 2.191 ^b	r _{OH} =1.809, α=104.22° ^c
dipôle [debye]	0.1101	3.732	1.855
masse [uma]	27.9949	51.0111	18.0106
B _{rot} [cm ^{−1}]	1.9225	0.151739	A = 27.880, B = 14.522, C = 9.2777

TAB. 3.1 – Géométries et paramètres physiques des trois molécules étudiées dans cette thèse. Les géométries sont celles que nous employons pour les calculs *ab initio*. *a* (92), *b* (68), p. 146, dans l'ordre de la formule chimique. *c* : valeur d'équilibre CCSD(T)-R12 (voir E.2.2). Les dipôles sont tirés de (7). Les masses sont calculées à partir des masses atomiques expérimentales (3). Les constantes rotationnelles sont tirées de (7).

mon travail, pour l'essentiel. Les techniques et méthodes développées pendant cette thèse sont présentés.

Le plan est le suivant : quelques éléments de théorie des ajustements sont donnés pour commencer. Ensuite, pour différents types de systèmes moléculaires, les résultats sont présentés.

3.2 Représentation globale d'une surface

3.2.1 Système de coordonnées

Une première étape avant tout calcul est le choix des coordonnées. En toute généralité, il faut repérer les deux molécules par rapport à n'importe quel référentiel. Mais pour plusieurs applications, et notamment les collisions quantiques, on fait un choix particulier de repère, fixé au centre de masse d'une des deux molécules (la molécule cible), cette molécule étant fixée dans ce repère. L'autre molécule (le projectile) étant ensuite orientée dans ce repère. Ce choix suffit à décrire toutes les orientations relatives des deux molécules. Vu que le formalisme de collision quantique est central, on emploiera en général des coordonnées sphériques. Décrivons dès à présent ce que nous utiliserons tout au long de ce chapitre. Les conventions sont identiques quelles que soient les molécules ou atomes, avec seulement des degrés de liberté en moins dans certains cas. L'axe *z* est généralement confondu avec l'axe de symétrie de la cible si elle n'en a qu'un, ou alors son axe principal d'inertie. Le plan *xz* contient la molécule si elle est planaire, ou est un plan de symétrie, s'il y en a un. Deux angles, θ et ϕ , et une distance *R* repèrent le centre de masse du projectile. Si ce dernier n'est pas un atome, deux nouveaux angles θ' et ϕ' sont nécessaires pour l'orienter. La convention généralement adoptée étant simplement de translater le repère *Oxyz* au centre de masse du projectile, et de définir θ' et ϕ' comme les deux angles en coordonnées sphériques dans ce repère translaté. Nous discuterons la pertinence de cette convention sur le système H₂O-H₂. Dans le plus général des cas, nos géométries ont donc la forme

$$g = \{x = (R, \theta, \phi, \theta', \phi') \in \mathbb{R}^+ \times S^2 \times S^2 \mid R \in [0, \infty), \theta \in [0, \pi], \phi \in [0, 2\pi], \theta' \in [0, \pi], \phi' \in [0, 2\pi]\}$$

Dans la suite, on séparera parties radiale et angulaire, et on écrira $g = (R, \Omega)$, où Ω sera suivant les systèmes un jeu de 1 à 4 angles, donc.

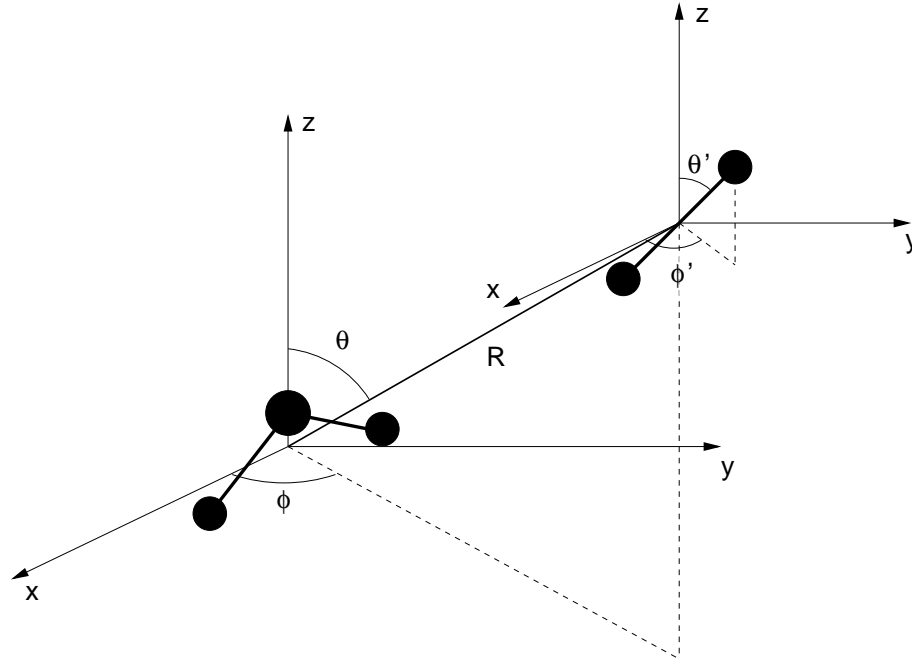


FIG. 3.1 – Dans un système de coordonnées fixé au centre de masse d'une des deux molécules, quatre angles sont nécessaires au maximum pour repérer l'orientation relative de deux molécules : une cible de forme quelconque et un projectile ponctuel ou linéaire (ici $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$). Certaines symétries peuvent cependant réduire ce nombre jusqu'à l'unité (bâton-atome).

3.2.2 Ajustement

La surface d'énergie potentielle (notée V dans la suite) ne peut être calculée au niveau *ab initio* en tout point de cet espace multidimensionnel. On la connaîtra uniquement sur une grille finie de géométries $g_i = (R_i, \Omega_i)$. Ce qui a été fait concrètement à ce niveau pour tous les systèmes étudiés par la suite est de prendre un jeu de distances choisies judicieusement entre un minimum non nul (de quelques a_0) et un maximum fini (quelques dizaines d' a_0) et pour chaque distance, de calculer au niveau *ab initio* la surface pour une grille d'angles pouvant varier d'une distance à l'autre.

Par contre, pour toutes les applications de la surface, il sera nécessaire de connaître cette dernière en tout point de l'espace (en tout cas en tout point où elle garde une signification physique). Pour cela, il faudra donc utiliser intelligemment l'information fournie par l'ensemble des points $V(g_i), i = 1, \dots, M$ pour en déduire une valeur approchée de $V(g) \forall g$. C'est ce que l'on nomme interpolation ou ajustement¹. Deux techniques – deux philosophies ! – à ne pas confondre. Nous illustrerons la différence sur le système $\text{CO}-\text{H}_2$. Toujours dans une optique de séparation des parties radiale et angulaire on se choisira une base complète de fonctions angulaires t_p (polynômes de Legendre, harmoniques sphériques, etc.), et on fera un développement angulaire de notre surface à chaque distance sur cette base. On obtiendra ainsi un jeu de coefficients v_p dépendant paramétriquement de la distance. En fait, c'est cette stratégie d'ajustement, elle-même suggérée par le formalisme de collision quantique, qui conduit à séparer les calculs *ab*

¹plus connu dans le monde scientifique sous le vocable anglais de *fit*.

initio par distance. L'ajustement de la surface s'écrira donc

$$V(R, \Omega) \simeq \sum_{p \leq p_{\max}} v_p(R) t_p(\Omega) \quad (3.1)$$

où p est un indice qui symbolise tous les indices de notre base, au nombre de 1 à 4. Les bases choisies sont complètes : si l'on prenait p infini, la relation (3.1) serait une vraie égalité, pas une approximation. Cependant, pour des raisons de limitations numériques (temps de calcul et précision), la base angulaire ne sera jamais complète dans les faits, mais on la tronquera au-delà d'une certaine limite en s'assurant que la troncation ne nuit pas trop à la précision de cet ajustement. Les symétries de chaque système imposent en outre certaines contraintes sur les indices de base.

Par ailleurs, nous verrons dans la forme explicite des fonctions de base qu'elles sont en fait les fonctions propres de rotation des corps concernés. Ceci n'est pas un choix arbitraire. Dans le formalisme de collisions quantiques, des éléments de matrice du potentiel sur les fonctions propres de rotation sont évalués (éq. 2.37). Grâce au développement (3.1) et à l'orthogonalité de la base, ces éléments sont donc simples à évaluer, et se réduisent à des combinaisons linéaires des termes v_p . On voit déjà ici affleurer le lien intime entre ces coefficients de l'ajustement et les possibilités de couplage rotationnel. C'est notamment la raison pour laquelle nous nous livrerons dans les sections à venir à une discussion sur le rapport de force entre ces termes pour chaque système.

Sur la troncation des ajustements

Supposons pour une raison X que l'on souhaite obtenir une représentation du potentiel dont le nombre de termes ne dépasse pas une valeur N_1 . Deux possibilités s'offrent à nous pour obtenir un tel potentiel : soit un ajustement sur une base de N_1 termes, soit un ajustement à $N_2 > N_1$ termes, que l'on tronque ensuite en supprimant les termes entre $N_1 + 1$ et N_2 . Lequel des deux est le mieux adapté ? Cela dépend de l'application du potentiel que nous voulons faire. De l'ajustement à N_1 , nous maîtrisons la précision par son rms, qui est forcément plus grand que celui de l'ajustement à N_2 termes. En tronquant l'ajustement, par contre, nous ne maîtrisons plus la précision du potentiel total. Son utilisation n'est donc pas recommandée pour des applications où l'on utilise toute la surface. Par contre, il y a des applications où seuls les coefficients du potentiel sont utilisés. C'est le cas notamment des collisions quantiques. Dans ce cas, l'ajustement à N_2 termes tronqué est certainement plus adapté, car les coefficients sont individuellement plus précis.

Autres techniques d'ajustement

Quoique justifiée par les applications de dynamique collisionnelle, la stratégie d'ajustement présentée ici présente un gros inconvénient : sa lourdeur. Comme nous le verrons, beaucoup de fonctions de base sont nécessaires pour restituer avec quelque précision les potentiels intermoléculaires, et cela impose un nombre de points *ab initio* assez conséquent, de plusieurs milliers à plusieurs dizaines de milliers. Et tout cela nous fait assez vite arriver à des dizaines ou des centaines de milliers d'heures CPU... Ce n'est pas ce que l'on pourrait qualifier de stratégie fine.

Tant que l'on ne fait pas de collisions quantiques, n'importe quel autre ajustement donnant le potentiel en tout point fait l'affaire. Parmi la multitude de méthodes d'ajustement, nous verrons que les *splines* cubiques peuvent servir à représenter une surface complète.

Une approche plus physique de l'ajustement, basée sur l'approche SAPT, a été développée par Bukowski et Szalewicz, notamment (voir par exemple (14), éq. (7) à (13)). Elle consiste à décomposer le potentiel en parties courte portée et longue portée. Les deux parties sont ensuite ajustées par des fonctions non linéaires de polynômes de Legendre, avec des formes adaptées à la physique de l'interaction dans chacun de ces deux domaines. Cette technique d'ajustement est donc non-linéaire, mais très économe par ailleurs, puisque quelques dizaines de paramètres seulement sont nécessaires pour décrire toute la surface. Cela implique aussi que beaucoup moins de points *ab initio* ont besoin d'être calculés, comparé à notre technique.

Finalelement, certaines techniques consistent à faire simultanément calculs *ab initio* et interpolation, afin d'ajouter itérativement des points à la surface, jusqu'à convergence de la grandeur physique recherchée (46). Plus exotique, on notera l'utilisation récente de réseaux de neurones pour l'interpolation (141).

3.3 Symétrie d'inversion

Comme nous le disions, les symétries de chaque système verront imposées des réductions de dimension ou des contraintes sur la forme des fonctions de base. Parmi ces symétries, une n'est pas restreinte à un seul système mais les concerne tous. C'est la symétrie d'inversion, qui stipule que sous une inversion de toutes les coordonnées par rapport à l'origine, le potentiel reste invariant. Par toutes les coordonnées, on entend, TOUTES les coordonnées (!), et pas seulement les coordonnées nucléaires. Et c'est bien là qu'est le problème. On sait que l'inversion est bel et bien vérifiée quand on l'applique à un système complet. Le problème est que l'approche Born-Oppenheimer de l'interaction dissèque en deux le système total : une surface électronique dans le champ des noyaux fixes, qu'on utilise ensuite pour la dynamique nucléaire. La vérification de la symétrie d'inversion au niveau de l'ajustement du potentiel dépend donc de la méthode de calcul *ab initio*.

Si le potentiel est décomposable en somme d'interactions à deux corps en $1/r$, elle imposera des contraintes sur les fonctions de base ($l_1 + l_2 + l$ pair, *vide infra*). Rist *et al.* (144; 143) le montraient théoriquement et numériquement pour NH_3 en interaction avec H_2 . Le problème est que leur potentiel n'était certainement pas assez précis pour juger de l'effet des interactions à trois corps, qui apparaissent déjà aux niveaux Heitler-London et SCF, mais sont un effet fin. Sur $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$, Green *et al.* se basaient dans (137) sur ce développement, et imposaient la même contrainte à leurs fonctions de base. Non sans avoir retesté toutefois l'effet de l'inclusion des termes avec $l_1 + l_2 + l$ impair, qui se révélait minime. En 1995, Green se réattaquait au problème (72), et montrait théoriquement que cette symétrie n'impose nullement de contraintes sur les termes de base pour une collision entre toupie asymétrique ayant un plan de symétrie et molécule linéaire si l'on ne fait pas d'hypothèses sur la nature du potentiel. Il constatait effectivement sur divers tests que les termes avec $l_1 + l_2 + l$ impair étaient très petits, mais non nuls, et en concluait qu'on ne peut pas les exclure sous prétexte de symétries spatiales. En tout état de cause, il aura fallu attendre l'avènement de potentiel précis à quelques cm^{-1} pour pouvoir discuter de cet effet. Comme le disait Green (72), une démonstration rigoureuse de la vérification de cette symétrie dans le cas où le potentiel est strictement une somme de termes à deux corps (pas forcément en $1/r$) serait des plus utiles.

3.4 Coefficients radiaux de l'ajustement

3.4.1 Interprétation multipolaire

On sait que les multipôles d'une distribution de charge peuvent aussi se développer sur une base sphérique. Dès lors, l'expression (3.1) peut se comprendre comme un développement multipolaire de l'interaction moléculaire, où chacun des $p = p_1, p_2, \dots$ représente une interaction entre un p_1 -pôle de la première molécule et un p_2 -pôle de la seconde. Suivant les bases, il peut éventuellement y avoir des dégénérescences : plusieurs termes de base peuvent contenir la même interaction multipolaire. Price, Stone et d'autres auteurs ont montré (140),(157) dans quelque détail comment s'effectuait la correspondance. Le terme où tous les indices sont nuls correspond au terme de base ne dépendant pas des angles. Il est donc nommé terme isotrope. C'est généralement le terme le plus important en taille dans le développement 3.1. Il ne correspond donc pas à une anisotropie de distribution de charges permanente dans les molécules, mais se comprend comme somme de plusieurs contributions : l'énergie de dispersion, la partie isotrope de l'énergie d'induction, et la moyenne angulaire (la partie isotrope) de l'énergie d'interaction entre multipôles. Asymptotiquement, on s'attend à ce qu'il soit dominé par l'induction et la partie isotrope de l'interaction dipôle-dipôle ou dipôle-dipôle induit, et donc que sa puissance soit proche de -6 à longue portée (82).

Un terme avec $p_1 = 1$ sera associé au dipôle de la cible, $p_1 = 2$ au quadrupôle, etc. Idem pour le projectile. De plus, on constatera que les termes avec un des p nul peuvent être importants. Ces termes contiennent les interactions d'induction. Un terme $p_1 = 1, p_2 = 0$ sera ainsi appelé dipôle-dipôle induit.

Comme on sait par ailleurs que les interactions multipolaires décroissent en loi de puissance, il sera très instructif de comparer l'extrapolation à longue portée des coefficients radiaux, dont nous parlerons plus bas, avec cette puissance théorique. Plus fort encore, ne connaissant pas *a priori* certains multipôles des molécules, on peut les retrouver à partir des coefficients de l'ajustement.

Il faut cependant garder en tête que l'approche multipolaire n'est valide que si l'on est loin de la source. Autrement dit, la taille de la distribution de charge (ici, la molécule) doit être faible devant la distance entre les deux corps. C'est pourquoi on ne peut réellement interpréter les coefficients en termes d'interactions multipolaires qu'à longue portée. A plus courte distance, la physique de l'interaction est plus complexe, et nos coefficients contiennent une somme de contributions difficilement extractibles. Nous verrons notamment que pour HC_3N , qui est un long bâton, l'approche multipolaire est assez inadéquate.

3.4.2 Inter/extrapolation

L'ajustement à toutes les distances selon la formule (3.1) donne une description continue du potentiel pour la partie angulaire. Les fonctions de bases t_l sont en effet analytiques, et donc connues en tout point. Par contre, ayant traité les distances de façon paramétrique, toute la dépendance radiale est contenue dans les coefficients $v_p(R)$, qui ne sont à ce stade connus que sur la grille discrète de distances R_i . Pour connaître le potentiel en tout point, il faut donc encore ajuster ces coefficients radiaux.

Dans l'absolu, il faudrait les connaître pour tout R compris entre 0 et l'infini. Cependant, le potentiel est calculé sous certaines hypothèses qui font qu'il n'a plus de sens quand les deux molécules sont trop proches (zone *short range*), et entrent dans une zone éventuellement réactive. Ne faisant justement pas de dynamique réactionnelle, nous nous contentons donc d'une

description qualitative du potentiel, qui consiste à dire que les molécules se repoussent fortement (exponentiellement) à cause de la répulsion entre nuages électroniques. On construit ainsi un mur infranchissable, zone de cœur dur où les molécules ne s'aventureront pas. L'extrapolation à courte distance des coefficients devra donc respecter cette logique de barrière répulsive. Nous verrons plus loin la réalisation technique de cette exigence. De même, au-delà d'une certaine distance, la taille des molécules sera suffisamment faible rapport à leur éloignement pour d'une part qu'il n'y ait plus du tout de recouvrement des nuages électroniques et d'autre part, que l'interaction soit presque exactement multipolaire. Là aussi, nous verrons que cela impose des formes en loi de puissance pour un nombre assez restreint de termes, les autres étant négligeables et donc mis à zéro.

Voyons maintenant comment ceci est mis en oeuvre d'un point de vue pratique. A part quand l'approximation multipolaire ne fonctionne pas bien (notamment pour de longues molécules comme les cyanopolynes), les coefficients $v_p(R)$ sont assez ressemblants d'un système à l'autre, et d'un p à l'autre. Les comportements communs sont : 1. la présence d'un mur positif ou négatif à courte portée ; 2. l'annulation dans la limite $R \rightarrow \infty$; 3. la présence d'au maximum un extremum local fini. Ce sont les points 1 et surtout 3 qui font le plus problème avec les longues molécules.

La procédure générique que nous avons développée fonctionne ainsi : on décompose le domaine radial en trois zones, une zone courte portée, une zone médiane et une zone longue portée. Pour chaque système, les frontières de ces zones sont réestimées. Pour la suite, nommons R_i , $i = 1, \dots, N$ la grille radiale.

A courte portée, on peut se contenter de modéliser la cible comme une « boule » dure, auquel cas on ne garde que le terme isotrope du potentiel, qu'on extrapole par une exponentielle ($v_0(R) = \alpha \exp(\beta R)$) déterminée par les valeurs aux deux premiers points de la grille radiale, R_1 et R_2 . Si, par contre, on souhaite conserver une part de l'anisotropie à courte portée, on peut extrapoler aussi quelques termes non isotropes. Nous avons choisi pour ce faire de les extrapoler selon une exponentielle proportionnelle à celle du terme isotrope (même exposant β), ce qui garantit que ce dernier est toujours le terme dominant.

Dans la partie médiane, on utilise simplement des *cubic splines* ((139) pages 107 et suivantes), qui garantissent la continuité au deuxième ordre de nos coefficients, importante notamment dans le formalisme de collisions, à cause de la seconde dérivée apparaissant dans (2.37). Pour rappel les *splines* cubiques consistent en une interpolation par un polynôme de degré trois entre chaque point, avec raccords aux points doublement dérivables. Détail technique d'importance, nous n'avons jamais imposé explicitement de conditions aux bords, ce qui signifie que la condition de défaut a été appliquée. Elle consiste à forcer l'égalité de la troisième dérivée en R_2 . Ainsi les deux premiers polynômes sont égaux. Par ailleurs, il y a suivant les auteurs différentes conventions dans la définition des *splines*, incluant ou non les préfacteurs $1/2$ et $1/6$ dans les coefficients des deuxième et troisième degrés, respectivement. Notre routine de *splines* est basée sur (52). Tous les termes de notre ajustement sont soumis à cette procédure de *splines*.

A longue portée, la plupart des termes deviennent suffisamment faibles pour être considérés comme nuls. Notre optique pour faire le tri est ici de se placer à une ou deux distances suffisamment grandes (typiquement entre 12 et 25 a_0 suivant les systèmes) et de ne garder pour l'extrapolation que les termes plus grands qu'un certain seuil à cette (ces) distance(s). En général, on choisit le seuil de sorte à ne conserver qu'une poignée de termes. Pour ceux-ci, une extrapolation en loi de puissance est entreprise, où la puissance en question est déduite des deux derniers points de la grille radiale, R_{N-1} et R_N .

Nous l'avons dit, il est vital que nos coefficients radiaux aient une dérivée continue. Ainsi, les transitions entre domaines et autres mises à zéro de termes doivent être faites avec précaution. On choisit pour cela une fonction générique de branchement/extinction définie dans un intervalle unitaire, qui vaut zéro en $x = 0$ et un en $x = 1$, et dont les dérivées première et seconde aux bornes sont nulles. Explicitement, nous avons choisi la fonction donnée dans la figure 3.2.

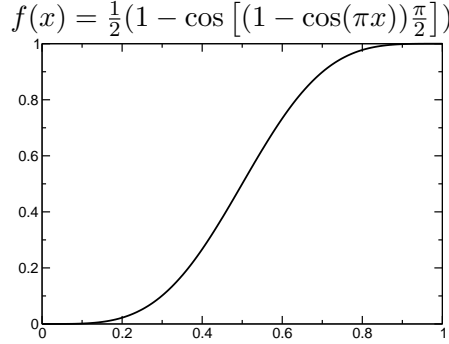


FIG. 3.2 – Fonction de raccord pour les domaines de transition.

Ainsi, si on a une fonction g à gauche et h à droite, et que l'on veut faire la transition de g à h de façon douce dans un intervalle $[a, b]$, on prendra

$$\left(1 - f\left(\frac{x-a}{b-a}\right)\right)g(x) + f\left(\frac{x-a}{b-a}\right)h(x) \quad (3.2)$$

Le premier terme « éteint » g , tandis que le second « branche » h .

3.5 Validité et qualité d'un ajustement ?

Supposons que la surface *ab initio* dont nous disposons pour un système soit juste. On entend par là que l'erreur sur ce calcul est maîtrisée et jugée comme suffisamment faible. Comme nous le mentionnions, nous devons connaître le potentiel en tout point, de la manière la plus précise possible. Le but du développement (3.1) n'est donc pas de reproduire *exactement* les points *ab initio*. Ce serait le cas si l'on prenait un nombre de fonctions de base égal au nombre de points *ab initio*. On parle alors d'interpolation, et non plus d'ajustement. C'est notamment ce que fit Flower sur CO-H₂ (63). Ceci induit inéluctablement des oscillations non maîtrisées entre les points. En prenant un nombre de termes de base bien inférieur au nombre de points *ab initio*, l'ajustement n'est certes plus exact, mais est un bien meilleur compromis pour la description de la totalité de la surface. Une façon de quantifier la précision d'un ajustement est de faire un ajustement « moindres carrés », c'est-à-dire de faire le développement (3.1) en minimisant le rms :

$$\text{rms}^2(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^M (V(\mathbf{R}, \Omega_i) - \text{fit}(\mathbf{R}, \Omega_i))^2 / M \quad (3.3)$$

Ce rms est donc la moyenne écarts quadratiques et est un estimateur de qualité de l'ajustement, sous certaines conditions. L'inconvénient étant que cette estimation d'erreur ne peut se faire qu'aux points de la grille, et ne divulgue pas le comportement entre les points. Notamment, dans la limite où nombre de fonctions de base et nombre de points sont égaux, on voit donc que

le rms est nul, alors que des oscillations entre les points sont inévitables. Ceci signifie que pour avoir une bonne maîtrise de l'erreur avec cette technique d'ajustement, il faut que le nombre de fonctions de base soit sensiblement plus petit que le nombre de points *ab initio*. Par l'expérience acquise avec l'ajustement de plusieurs systèmes, je peux affirmer que le rms est un indicateur fiable de la qualité d'un ajustement pour un rapport supérieur à 10 idéalement, et qu'en-dessous de 5 il ne veut plus dire grand chose. Dans la suite, nous verrons qu'il existe aussi des techniques d'ajustement pondéré, pour lesquelles les définitions sont légèrement modifiées, mais qui ne changent pas ces considérations.

Par ailleurs, on voit aisément en dérivant l'équation (3.3) par rapport aux coefficients v_p (formule (3.1)) que la minimisation du rms revient d'un point de vue calculatoire à résoudre un système linéaire $Ax = b$ de dimension $p_{\max} + 1$, avec $A_{qp} = \sum_{i=1}^M t_q(\Omega_i) t_p(\Omega_i)$, $x_p = v_p(R)$ et $b_q = \sum_{i=1}^M V(R, \Omega_i) t_q(\Omega_i)$. C'est ce que fait généralement une routine de librairie mathématique quand on lui demande de faire un ajustement par moindres carrés.

Une méthode plus précise et sophistiquée d'estimation d'erreur a été mise au point dans notre équipe par Claire Rist, notamment (145). Plaçons-nous à une distance R fixée. Pour une distribution uniforme des géométries angulaires (uniforme sur le volume V balayé par Ω), on définit la matrice de recouvrement de notre base sur la grille par

$$S_{ij} = \frac{V}{M} \sum_{k=1, M} \bar{t}_i^*(\Omega_k) \bar{t}_j(\Omega_k) \simeq \int_V \bar{t}_i^*(\Omega) \bar{t}_j(\Omega) d\Omega = \delta_{ij} \quad (3.4)$$

Où M est le nombre de géométries angulaires, V est donc le volume couvert par l'ensemble des Ω , Ω_k est une géométrie de la grille et \bar{t}_i sont les fonctions de base t_i normées à un. Dans la limite continue, S est simplement la matrice identité, et ses valeurs propres sont donc $\lambda = 1$.

Dans leur article, Rist *et al.* montrent qu'un échantillonnage bien choisi de la grille angulaire devrait donner une matrice S proche de l'identité. *A contrario*, un mauvais échantillonnage résultera en une description incomplète des fonctions de base, et sera caractérisé par de très faibles valeurs propres λ_i de la matrice S , et donc de très grandes valeurs propres de son inverse S^{-1} . La norme infinie de S^{-1} :

$$\|S^{-1}\|_{\infty} = \max |\lambda_i^{-1}|$$

où λ_i^{-1} sont les valeurs propres de S^{-1} , peut donc être utilisée comme un estimateur des défauts de la grille et des instabilités numériques en jeu dans la procédure d'ajustement par moindres carrés. On s'attend à ce qu'une grille angulaire donnant un $\|S^{-1}\|$ proche de 1 fournisse une détermination fiable des coefficients radiaux. De plus, si les angles ont été choisis aléatoirement selon la distribution uniforme citée plus haut, le théorème de Monte-Carlo (généralisé) s'applique, qui permet alors une estimation de l'erreur moyenne sur les coefficients de l'ajustement. Il faut noter que cette approche de l'estimation de l'erreur est particulièrement pertinente pour des systèmes de haute dimensionnalité, où un choix de grille optimal est crucial pour des questions de temps de calcul. C'est notamment ce que nous avons employé pour $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$.

Ceci clôt la section des points communs à tous les systèmes que nous avons étudiés. Pour le reste, la forme des fonctions de base t_p dépend uniquement du type de corps se rencontrant. On les classe en fonction de leur morphologie : atome, bâton, molécules symétriques (toupie symétrique, ayant deux ou trois moments d'inertie égaux) et asymétriques (toupie asymétrique, avec tous les moments d'inertie différents). Toutes les combinaisons n'ont pas été l'objet d'études détaillées au cours de cette thèse, mais nous allons quand même suivre cette logique de catalogage dans la suite, en détaillant bien la stratégie de calcul de surface et d'ajustement pour les cas

étudiés, et en étant plus bref sur les cas non étudiés. Les toupies symétriques étant de la seconde catégorie, elles ne figureront qu'à titre de cas particulier (plus simple) des toupies asymétriques.

3.6 Bâton-atome

Pour ce type de systèmes, seules deux coordonnées sont requises pour décrire toutes les configurations possibles. Une distance R entre les centres de masse et un angle θ , qui est l'angle formé entre l'axe de la molécule cible et le vecteur reliant les centres de masse. La base employée dans le code MOLSCAT pour ce type de systèmes est simplement l'ensemble des polynômes de Legendre (cf A.2.1) :

$$V(R, \theta) \simeq \sum_{p=0}^{p_{\max}} v_p(R) P_p(\cos(\theta)) \quad (3.5)$$

3.6.1 CO-He

Ce système étant à la fois simple à étudier et relativement intéressant d'un point de vue astrophysique, beaucoup de choses ont déjà été faites, et même récemment des calculs précis et fiables. Du côté des surfaces, Sheldon Green s'y attelait déjà en 1976 (75), mais plus récemment, une surface SAPT très précise a été publiée (78). Aussi n'avons-nous pas recalculé de surface pour ce système. L'optique de cette étude était uniquement de valider toute la démarche ajustement+interface MOLSCAT pour ce type de système, ceci afin d'être sûrs qu'aucune erreur dans ces étapes n'interviendrait lors de l'application à HC₃N-He. De plus, étant d'une relative simplicité, ce système présente à mon sens des vertus pédagogiques dans l'optique de la lecture du présent chapitre.

Heijmen *et al.* fournissent avec leur article une routine donnant le potentiel en tout point. Pour pouvoir interfacer ce potentiel avec MOLSCAT, il fallait l'ajuster selon la formule (3.5). Pour cela, j'ai donc commencé par recréer une grille de points suffisamment fine pour éviter les problèmes numériques. La grille de distances a ainsi été choisie allant de 3 à 15 a_0 , avec un pas constant de 0.25 a_0 ; celle angulaire, tous les degrés entre 0 et 180. Une fois cette grille de potentiel obtenue, j'ai procédé à l'ajustement selon la formule (3.5). Un p_{\max} de 14 s'est révélé suffisant pour une excellente précision finale.

Pour l'ajustement des coefficients radiaux, la technique « standard » exposée ci-dessus a été appliquée. L'extrapolation à longue portée a été faite pour tous les termes plus grands que 10^{-3} pseudo-cm⁻¹ à 14 et 15 a_0^2 , soit les 4 premiers termes (v_0 à v_3). Le terme isotrope y est 4 à 5 fois plus grand que v_1 et v_2 , qui sont eux-mêmes supérieurs d'un bon facteur 10 au v_3 . Une série bien sagement convergente, donc. L'hélium n'ayant pas de moment électrostatique permanent (son état électronique fondamental est 1s²), les termes du potentiel à longue portée ne contiennent que les parties induction et dispersion. Le terme isotrope a bien une puissance proche de 6 (6.28), mais les autres termes sont au-dessus de 7.

A courte portée, tous les termes ont été extrapolés selon une exponentielle proportionnelle à celle du terme isotrope, avec un facteur de proportionnalité calculé à 3.25 a_0 . Avec ces paramètres, le rms est inférieur à 0.3 cm⁻¹ sur toute la surface, et inférieur à 10⁻² cm⁻¹ dans la partie attractive. En d'autres termes, c'est une surface très aisée à interpoler. Visuellement, il

²Les valeurs numériques dépendent bien entendu de choix de normalisation des fonctions de base ; c'est pourquoi nous parlons de pseudo-cm⁻¹. Ceci dit, les conventions sont toujours les mêmes, et permettent au moins de comparer les valeurs pour chaque type de système.

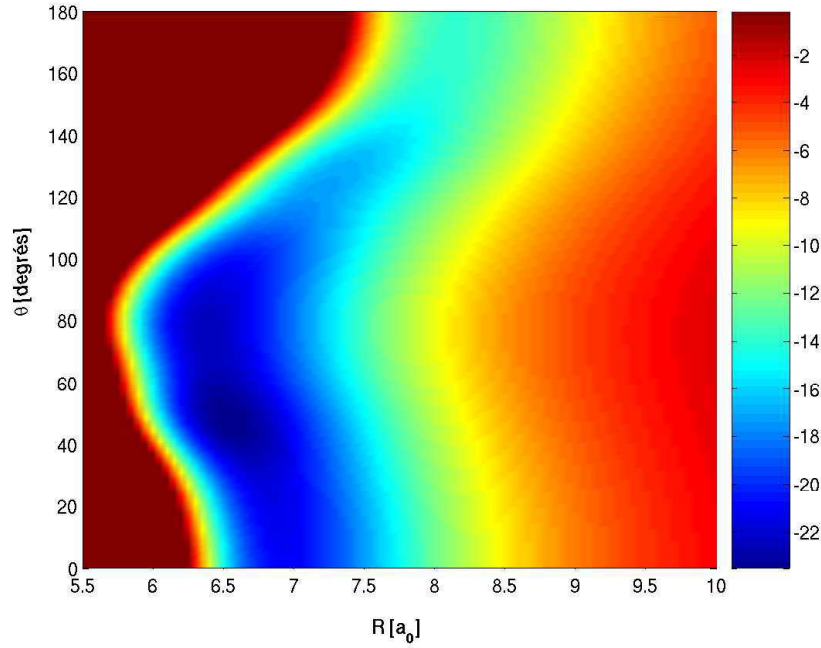


FIG. 3.3 – Coupe de l’interpolation de la surface CO-He. Le potentiel est en cm^{-1} . $\theta = 0$ correspond à un alignement du côté de l’oxygène. La surface présente un minimum à -23.7 cm^{-1} pour $R=6.55 a_0$ et $\theta = 48^\circ$.

n’y a aucune différence entre notre interpolation et la surface de Heijmen, aussi nous contentons-nous dans la figure 3.3 de présenter notre résultat. Avertissons dès maintenant le lecteur qu’il profite de ce cas d’école pour se familiariser avec ce type de représentations, car elles ne sont pas forcément intuitives pour qui n’y est pas accoutumé, mais sont un moyen efficace d’avoir un aperçu de la topologie d’une surface, et risquent donc d’être foison dans ce chapitre.

3.6.2 $\text{HC}_3\text{N-He}$

Avant de détailler les aspects calculatoires de ce système, il convient d’expliquer pourquoi nous l’étudions. Malgré l’importance des cyanopolyyne, les collisions avec l’hélium ne sont pas celles qui nous intéressent le plus *a priori*. Celles avec H_2 sont beaucoup plus intéressantes pour plusieurs raisons. L’influence du dipôle dans le rapport ortho/para de H_2 en est une, avec en corollaire, celle de la géométrie de la cible. Par ailleurs, l’abondance relative de $[\text{H}_2]/[\text{He}]$ est en règle générale de plus de 4 dans l’ISM. L’hydrogène moléculaire est donc un partenaire de collision bien plus probable que l’hélium.

Par ailleurs, il y a, spécialement pour H_2 , un fort besoin de taux de collisions précis jusqu’à des J élevés – ce qui n’est pas sans poser quelques problèmes techniques. En effet les seuls taux utilisés à ce jour sont ceux calculés par Green et Chapman (73). Dans cet article de 1978, les auteurs affirmaient, je cite :

« *Because of the large anisotropy of this system $[\text{HC}_3\text{N-He}]$ it was not possible to expand the potential in a Legendre polynomial series or to perform quantum scattering calculations.* »

Leurs taux de collisions furent donc obtenus par la méthode MCQCT (« Monte Carlo quasi-classical trajectories »), à peu de choses près ce que nous avons présenté en 2.4.3). Les taux avec H_2 étaient obtenus, comme de coutume quand rien d'autre n'est disponible, en multipliant le taux avec l'hélium par un facteur $\sqrt{2}$, venant de la masse réduite μ apparaissant dans le calcul du taux (formule (2.40)). Dès lors, il y avait un besoin clair d'actualisation et d'éventuelle – et probable – rectification de ces taux. Comme nous le verrons tantôt, nous sommes quand même parvenus à représenter le potentiel sous forme de série de Legendre, au prix d'artifices numériques. La ruse consiste tout d'abord à représenter le potentiel avec H_2 comme une combinaison de potentiels où l'orientation de H_2 est fixe, et donc comme une combinaison de pseudo-potentiels bâton-atome. Ceci nous ramène à notre propos initial : en étudiant l'hélium, on mettait au point un ensemble de techniques transposables par la suite à l'hydrogène moléculaire.

Du côté des surfaces Akin-Ojo, Bukowski et Szalewicz ont publié en 2003 (14) une étude de ce système, dans une optique d'application complètement étrangère à l'astrophysique : la rotation des molécules dans une solution d'hélium superfluide. Pas de calculs de taux de collisions donc. Dans cet article, ils présentaient en revanche cinq surfaces *ab initio* différentes : deux obtenues par une méthode Møller-Plesset, deux surfaces SAPT (« leur » méthode) et une surface CCSD(T), très proche de ce qui se fait dans notre groupe. Leurs surfaces étaient généralement en bon accord, avec cependant des différences non négligeables entre CCSD(T) et SAPT, cette dernière surface étant généralement plus attractive. Il faut noter que ce phénomène n'est pas propre à ce système, mais a été constaté sur beaucoup de systèmes pour lesquels les deux types de surfaces existent. On dénomme cette tendance « overshooting ». Au niveau des géométries internes, ce groupe emploie généralement les géométries moyennes $\langle r \rangle_0$. N'ayant cependant pas de données expérimentales suffisantes, ils ont dû dans ces calculs se contenter des géométries dérivées des constantes rotationnelles r_0 , meilleures selon eux que les géométries d'équilibre r_e (voir section 5.2.7).

Malgré la présence de ces calculs sur le marché, Pierre Valiron recalculait une surface complète CCSD(T). Ce calcul n'avait pas vocation de concurrence avec ce qui était déjà fait, mais était fait dans l'optique de mise au point de techniques pour l'application ultérieure à H_2 , pour lequel il fallait de toute façon faire une surface, vu qu'il n'en existait aucune. On a ainsi pu juger du nombre de points *ab initio* nécessaires, et de la grille radiale et angulaire à adopter. De plus, le coût de ce calcul par rapport à celui pour H_2 est relativement faible : il ne représente pas un effort supplémentaire trop conséquent.

En 2005, notre surface déjà calculée (mais pas publiée), un nouveau calcul de surface de ce système était publié (163). Leurs calculs (trois surfaces) *ab initio* sont tout comme nous du CCSD(T), allant jusqu'au quadruple-zeta, et incluant des *bounding functions*, pour le meilleur. Ils calculent des spectres rotationnels des états liés, et trouvent un bon accord avec des valeurs expérimentales en faisant toutefois un *scaling* de leurs surfaces.

Mais revenons à notre surface. Pour HC_3N , la base *ab initio* est une triple-zeta (aug-cc-pVTZ). Pour l'hélium, c'est une quintuple-zeta (aug-cc-pV5Z). Avec cela, la base contient environ 300 orbitales. Un point de la surface (calcul de contreponds) prend environ 15 heures CPU sur un bi-processeur ! Les géométries internes pour ce calcul sont celles données dans la table 3.1. Les distances allaient de 2.75 à 25 a_0 , avec un pas de 0.25 a_0 entre 2.75 et 9, de 0.5 entre 9 et 12, de 1 entre 12 et 15, plus les distances $R = 17, 20$ et 25 a_0 , pour un total de 37 distances. Certains points ont été calculés après coup pour assurer la qualité de l'interpolation, aussi la grille angulaire n'est-elle pas régulière. De plus, le potentiel n'a de sens qu'en-dessous d'une cer-

taine limite, typiquement un millier de cm^{-1} . On conçoit bien qu'en augmentant progressivement l'énergie, les approximations faites dans le calcul de la surface, notamment l'approximation *rigid body*, deviennent progressivement caduques. Ainsi, le potentiel n'est-il même pas calculé pour les configurations dont on sait que l'énergie dépasse un certain seuil. Ici le seuil de calcul était fixé à $20\,000\text{ cm}^{-1}$. Il faut noter que ce seuil n'est pas celui de validité du potentiel, mais fournit juste une base pour l'extrapolation de ce qui se passe dans les régions de plus basse énergie. Cela implique en particulier qu'aux plus faibles distances, seules quelques configurations ont été calculées. Dans les régions attractives du potentiel, le pas angulaire était typiquement entre 5 et 15 degrés. La surface finale comporte 644 points.

Vu la grande anisotropie du système, on sait *a priori* qu'une grande base sera nécessaire pour l'ajustement de Legendre, si tant est qu'on parvienne à faire cet ajustement. Or les quelque 650 points calculés ne sont pas suffisants pour faire une interpolation selon la formule (3.5)³. En effet, on a en moyenne $650/37 \simeq 18$ points par distance, ce qui est bien trop peu. Par contre, en faisant des représentations graphiques de la surface, on se rend compte qu'ils contiennent largement toute l'information physique. La stratégie maligne est donc de diluer cette information sur une grille suffisamment vaste pour être interpolée en polynôme de Legendre. Pour ce faire, nous avons utilisé à nouveau les *splines* cubiques. Pierre Valiron a ainsi écrit un programme de *splines* bidimensionnels fonctionnant de la sorte : pour calculer le potentiel en un point (R, θ) , on commence par faire un spline en θ pour chaque valeur de R sur la grille radiale. On obtient ainsi $V(R_i, \theta)$, $i = 1, \dots, n_r$. Un *spline* de cet ensemble de n_r points pour un θ donné nous fournit ensuite la valeur $V(R, \theta)$. Il est à noter que ce programme est uniquement interpolateur, et ne fournit pas d'extrapolation du potentiel, comme nous la construirons pour l'interface MOLSCAT. Moyennant cette restriction, cet utilitaire nous donne quand même une valeur du potentiel en tout point du domaine. Pour toute application autre que l'interfaçage avec MOLSCAT, on a ainsi une forme analytique relativement simple du potentiel. Mais pour les applications de dynamique quantique, cette technique nous aura seulement servi d'étape pour recréer une grille de potentiel non plus *ab initio*, mais « splinée » avec, donc, un nombre suffisant de points. La grille radiale a été choisie de la sorte : de 3 à 9 a_0 par pas de 0.05, de 9 à 12 par pas de 0.1, de 12 à 15 par pas de 0.5, puis 17, 20 et 25 a_0 . Pour la partie angulaire, le pas a été pris égal à 0.25 degrés, identique à toutes les distances. Au total, 161 distances et 721 angles à chaque distance, soit une surface de 116 081 points.

Comme le soulevait Green, l'anisotropie du potentiel pose beaucoup de problèmes en termes d'interpolation en série de Legendre. Pour rappel, les polynômes de Legendre sont les solutions d'une équation à symétrie sphérique, et sont donc fortement inadaptés à la description d'un bâton aussi allongé. La présence d'un mur très raide lorsque l'on s'approche colinéairement au bâton est une difficulté qui peut paraître insurmontable. Ce qu'il faut cependant garder en tête dans l'élaboration d'une stratégie d'interpolation est l'application que l'on voudra faire du potentiel obtenu. En regard des collisions quantiques, il y a deux barrières : une naturelle et une numérique. La barrière naturelle sont les modes vibrations de basse énergie du cyanoacéthylène : son premier état de pliage n'est que $\sim 220\text{ cm}^{-1}$ au-dessus de l'état fondamental. Notre potentiel étant « rigid body », il ne pourra pas décrire cet état vibratoire, pas plus qu'il ne décrit les vibrations de point zéro du fondamental. Les modes de vibrations ne rendent pas directement caducs les calculs RB, mais le fait de négliger des canaux ouverts falsifie les sections efficaces quand l'énergie augmente. De ce point de vue-là, notre potentiel permet de faire des calculs jusqu'à quelques centaines,

³Pour rappel, le système linéaire (3.5) n'est soluble que si le nombre de points de grille à chaque distance, ici n_θ , est supérieur au nombre de fonctions de base (p_{\max}).

voire un millier de cm^{-1} .

L'autre barrière, numérique, est celle des temps de calculs, qui croissent pour rappel comme le cube du nombre d'états couplés. Avec sa petite constante de rotation, le nombre d'états rotationnels de HC_3N est déjà de 40 à 250 cm^{-1} . Pour donner un ordre d'idée, le temps d'un calcul à 60 cm^{-1} est de 1h40 environ sur un bi-processeur de 2 GHz. Nous ne pouvions simplement pas mener des calculs *close coupling* au-delà de quelques dizaines de cm^{-1} dans des temps raisonnables. On fait certes en plus des calculs avec les approximations CS et IOS à plus haute énergie. Mais ne pouvant espérer calculer des taux même moyennement précis plus haut qu'une centaine de kelvins, il n'était là non plus pas nécessaire d'avoir un potentiel très précis au-delà de quelques centaines de cm^{-1} , typiquement.

Dans les faits, nous avons donc tronqué à nouveau le potentiel à une certaine valeur, en-dessous de la limite des calculs *ab initio* ($20\,000 \text{ cm}^{-1}$), mais suffisamment élevée, soit $10\,000 \text{ cm}^{-1}$. Mais cette troncation ne va pas sans poser quelques problèmes, puisqu'elle introduit une discontinuité dans la dérivée du potentiel. Cette discontinuité se traduisant par des oscillations de fortes amplitudes (phénomène de Gibbs (64; 65)) lors de l'ajustement en polynômes de Legendre. Il a donc fallu raffiner, et introduire une fonction de raccord qui rende la troncation doublement dérivable. Pour rappel, les dérivées secondes des coefficients radiaux interviennent dans les calculs de dynamique (équation (2.37)), et ces dérivées doivent donc rester continues. Plusieurs fonctions ont été tentées infructueusement, avec entre autres des polynômes et des fonctions trigonométriques. Ceci, pour dire que les propos de Green n'étaient pas à prendre à la légère. La solution finalement trouvée est une adaptation de notre fonction de raccord radiale (3.2). Elle prend en argument non plus les abscisses, mais des ordonnées. Son rôle est d'assurer la transition entre le vrai potentiel et un seuil. A nouveau, on commence par la définir sur un intervalle unitaire :

$$f(x) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 \sin\left[\frac{\pi}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2}x\right)\right] \Rightarrow f(0) = 0, f(1) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 \quad (3.6)$$

$$f'(x) = \cos\left[\frac{\pi}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2}x\right)\right] \cos\left(\frac{\pi}{2}x\right) \Rightarrow f'(0) = 1, f'(1) = 0 \quad (3.7)$$

$$\Rightarrow f''(0) = 0, f''(1) = 0 \quad (3.8)$$

Pour l'appliquer au potentiel entre deux énergies a et b , il faudra normaliser l'argument, c'est-à-dire prendre $a + (b - a)f(\frac{V-a}{b-a})$. On obtient ainsi un potentiel tronqué

$$V_{\text{tr}} = \begin{cases} V & \text{si } V < a \\ a + (b - a)f(\frac{V-a}{b-a}) & \text{si } a < V < b \\ b\left(\frac{2}{\pi}\right)^2 & \text{si } V > b \end{cases} \quad (3.9)$$

Avec cette opération le potentiel tronqué coïncide avec le vrai potentiel en a jusqu'à l'ordre 1 (valeur et dérivée), et rejoint progressivement la valeur $b(2/\pi)^2$, de façon doublement dérivable, ce qui évite tout phénomène de Gibbs de grande amplitude lorsque l'on fera le développement angulaire (3.5). Cette troncation effectuée, la partie n'était encore pas gagnée. La technique standard d'ajustement que nous employions pour les autres systèmes donne en effet le même poids à tous les points de la grille. Ceci veut dire que l'on représente avec la même précision un point à plusieurs milliers de cm^{-1} qu'un point du puits de potentiel. L'équilibrage de qualité se faisant bien sûr au détriment des parties attractives du potentiel, beaucoup plus importantes du point de vue collisionnel. Il convenait donc encore de pondérer ce développement angulaire. Ceci fut fait en appliquant un poids exponentiel dépendant du vrai potentiel, non du potentiel

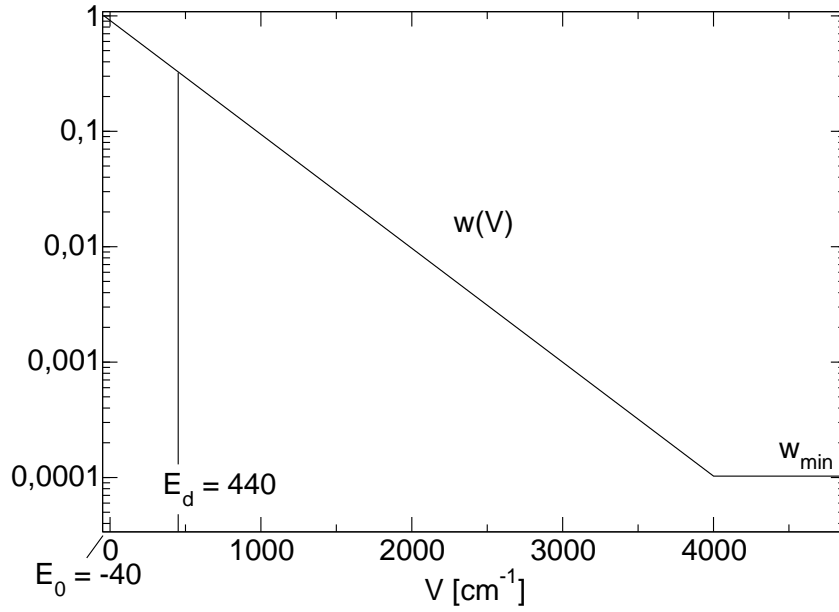


FIG. 3.4 – Fonction de poids pour l’ajustement, avec les paramètres cités dans le texte. L’échelle des ordonnées est logarithmique. La fonction est de l’ordre de 1 pour un potentiel inférieur à E_d et rejoint son minimum w_{\min} à 4000 cm^{-1} .

tronqué, de la forme

$$w(\theta) = \max(w_{\min}, e^{-(V(R,\theta)-E_0)/E_d}), \quad (3.10)$$

inspirée de la méthode de Hodges *et al* (84). Dans cette formule, E_0 est approximativement le minimum du potentiel (ici $E_0 = -40 \text{ cm}^{-1}$), afin que le poids ne dépasse pas 1. Le paramètre E_d donne, lui, l’échelle du poids. Le poids sera de l’ordre de 1 pour $V(R, \theta) - E_0 < E_d$. On a ainsi pris $E_d = 440 \text{ cm}^{-1}$, pour donner du poids, et donc de la précision aux points intéressants pour l’étude des collisions, soit jusqu’à environ 500 cm^{-1} . Le paramètre w_{\min} a quant à lui été choisi pour que la fonction de poids rejoigne ce seuil à 4000 cm^{-1} . Ceci évite que les parties très répulsives du potentiel se voient attribuer un poids quasi nul. La fonction de poids ainsi obtenue est représentée sur la figure 3.4.

L’ajustement à une distance R se fait ensuite en minimisant le rms pondéré

$$\text{rms}^2 = \sum_i w_i (\text{fit}(\theta_i) - V(R, \theta_i))^2 / \sum_i w_i \quad (3.11)$$

où $i = 1, \dots, n_\theta$ est l’indice de grille angulaire. On obtient ainsi un ajustement pondéré, mais qui ne dépend pas explicitement du poids à la sortie.

La figure 3.5 montre à une distance fixe le potentiel initial, sa version tronquée, et l’ajustement pondéré. On voit qu’on a une description très fiable du potentiel jusqu’à plus de 1000 cm^{-1} . Malgré la relative douceur de notre fonction de troncation, il subsiste quelques oscillations de Gibbs au niveau du seuil. Nous sommes donc parvenus à ajuster sur une base de Legendre un potentiel fortement anisotrope, sur lequel Green s’était cassé le nez quelques décennies auparavant ! C’est donc la première fois qu’une telle entreprise est menée à bien. C’est un résultat d’une grande importance, dans le sens où l’on aura pratiquement plus de systèmes à craindre du

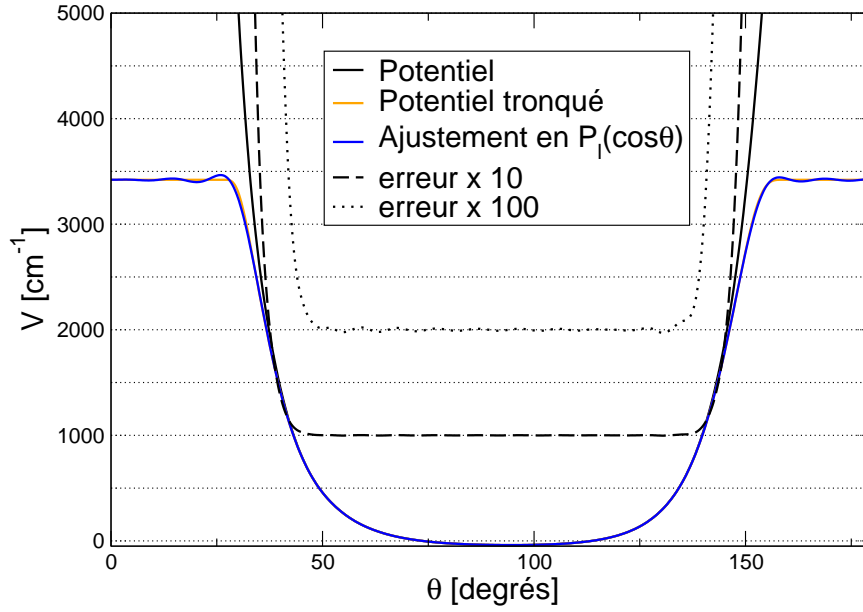


FIG. 3.5 – Coupe à la distance $R = 6.25 a_0$ du potentiel $\text{HC}_3\text{N-He}$ initial, de sa version tronquée selon la formule (3.9), et de l’ajustement pondéré. La différence $V - \text{Fit}$ multipliée par 10 et par 100 (zone centrale) est aussi représentée. Ces deux courbes sont décalées des respectivement 1000 et 2000 cm^{-1} pour plus de lisibilité.

point de vue de l’ajustement sur des fonctions adaptées aux collisions quantiques.

Concernant la base de Legendre employée, divers essais ont été faits. Une base à $l_{\text{max}} = 20$ donnant une erreur quadratique (rms) toujours inférieure à 4 cm^{-1} , et de l’ordre de 2 cm^{-1} au-delà de $5 a_0$. La solution « luxe » finalement retenue est une base de 35 termes. Avec cela, le rms est toujours inférieur au cm^{-1} , et $\leq 0.3 \text{ cm}^{-1}$ pour $R > 4.5 a_0$. Mais bien sûr, ce qui compte n’est pas le rms de l’ajustement du potentiel tronqué, mais l’erreur par rapport au vrai potentiel, et cette dernière est toujours inférieure à 2 cm^{-1} pour un potentiel $V < 1000 \text{ cm}^{-1}$.

La figure 3.6 illustre d’une part la topologie du potentiel. D’après notre ajustement, il y a deux minima, un de -40.3 cm^{-1} en ($R = 6.33 a_0$, $\theta = 95.2^\circ$), et un autre de -30.4 cm^{-1} en ($R = 10.51 a_0$, $\theta = 0^\circ$). Deux points selles relient ces minima, pour lesquels Akin-Ojo *et al.* donnent aussi des valeurs auxquelles nous avons pu nous comparer. D’autre part, on voit que les trois premières coupes sont visuellement très proches : notre développement de Legendre à 35 termes, notre spline bidimensionnel, et la surface ASB-CC. Quantitativement elles diffèrent de moins de 2 cm^{-1} pour les quatre points caractéristiques précités. Par contre, comme annoncé précédemment, la surface ASB-SAPT est sensiblement plus attractive, avec des différences allant de 2 à plus de 6 cm^{-1} dans les régions négatives du potentiel. Par rapport à Topic et Jager (163), nous sommes en très bon accord, puisqu’ils trouvent pour les deux minima : (6.24, 94.5, -43.77) et (10.68, 0, -30.59).

Quelques termes principaux du potentiel sont représentés sur la figure 3.7. Si l’on commence par regarder le comportement à courte portée, on voit d’une part que seul le terme isotrope est non nul au R minimal. Cela vient de la stratégie de coupure, qui fait que le potentiel à courte portée est constant, et donc isotrope. D’autre part, les autres termes présentent tous un

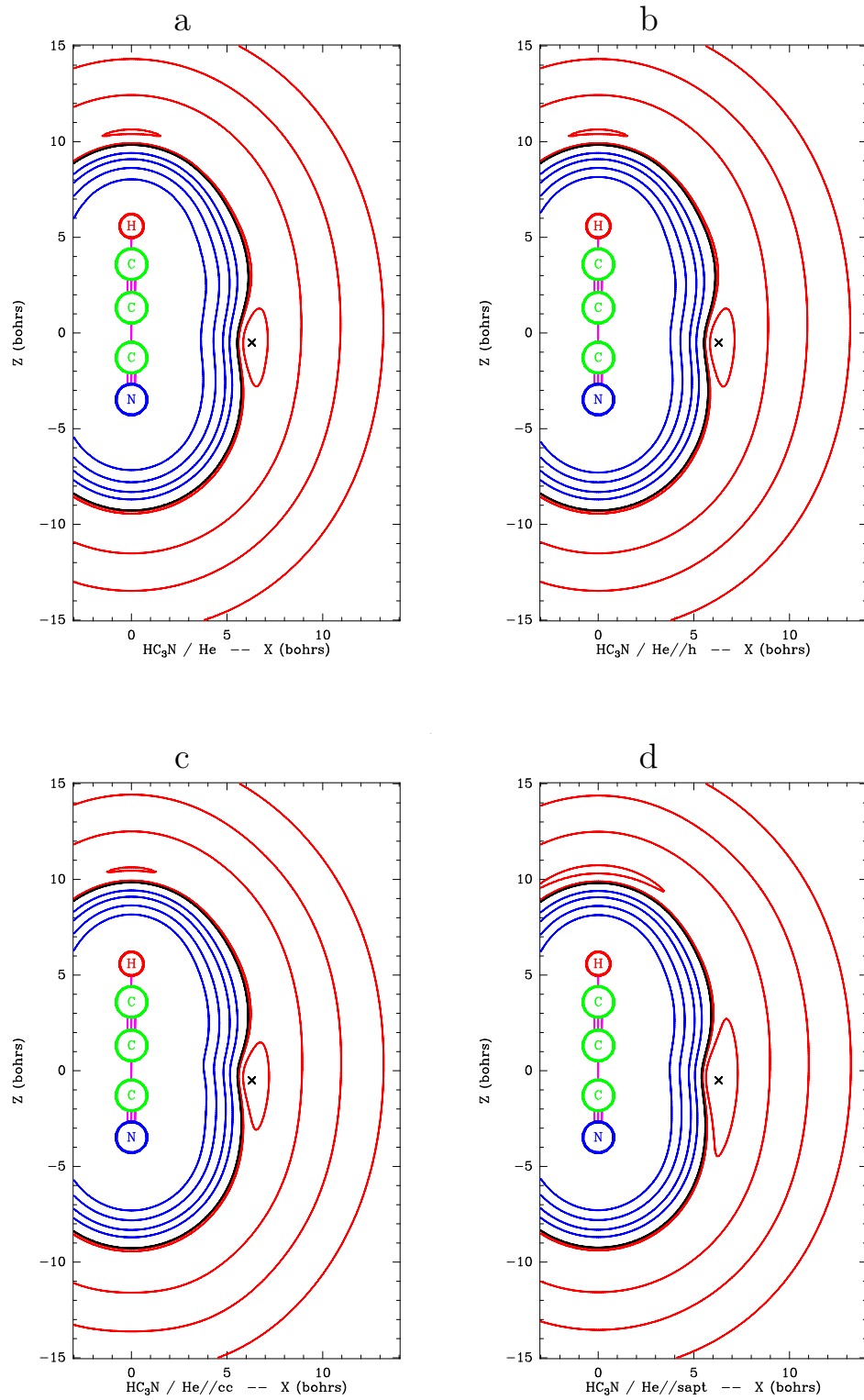


FIG. 3.6 – Coupe de quatre potentiels $\text{HC}_3\text{N}-\text{He}$. (a) est mon ajustement à 35 termes de la surface Valiron 05 ; (b), le spline bidimensionnel de la surface Valiron 05 ; (c), la surface ASB-CC ; (d), la surface ASB-SAPT. Les courbes de niveau sont rouges (courbes extérieures) pour les parties négatives (valeurs -1, -3, -10 et -30 cm^{-1}), noire pour la valeur 0 et bleues (parties « en huit ») pour les parties positives (valeurs : 100, 300, 1000 et 3000 cm^{-1}). (Crédit : Pierre Valiron)

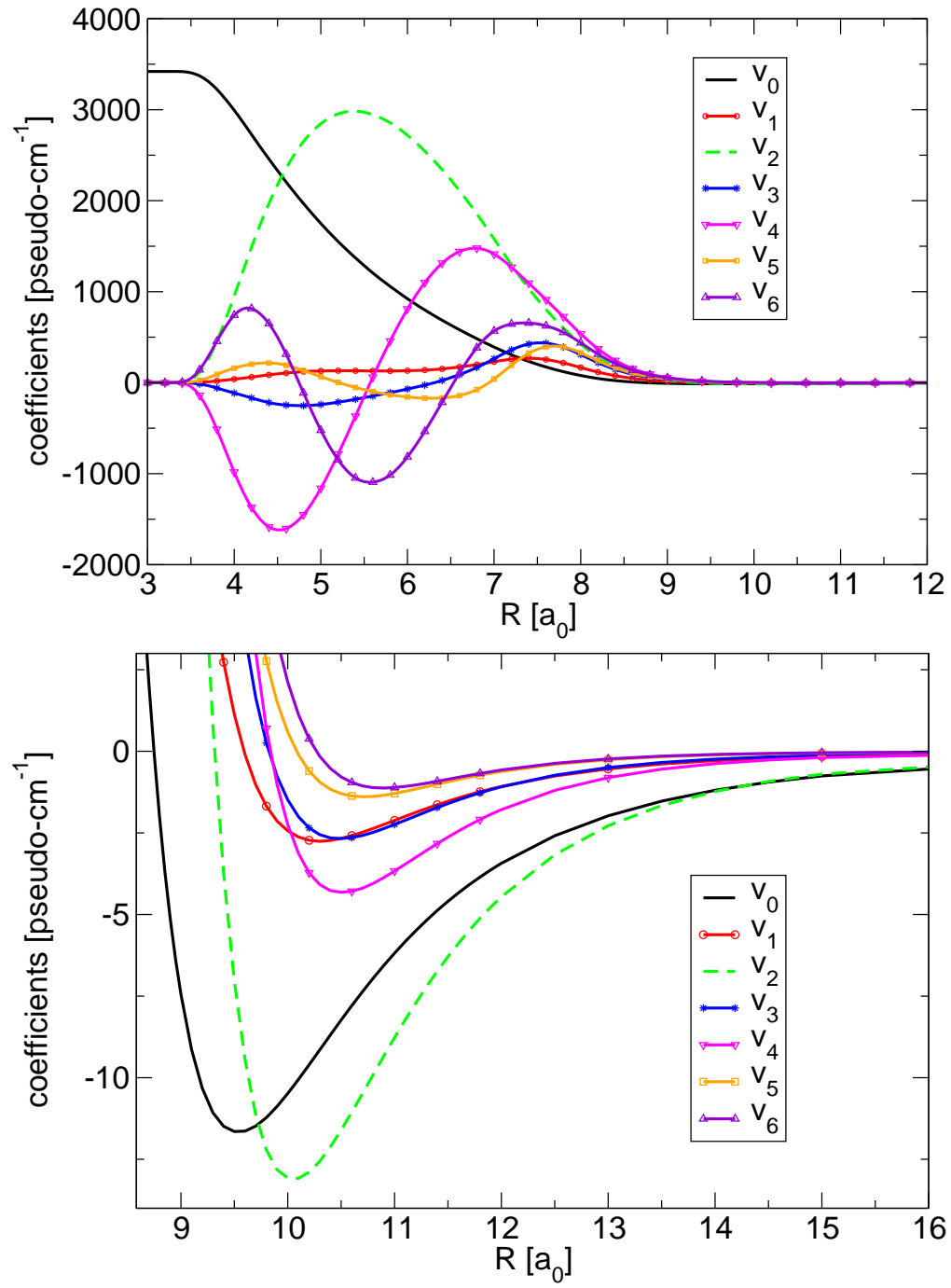


FIG. 3.7 – Représentation des 7 premiers coefficients de l'ajustement de $\text{HC}_3\text{N-He}$. Comportement à courte portée et dans le puits.

comportement oscillant. En cela, ils sont bien différents de l'allure générale que nous exposons plus haut (section 3.4.2). Ceci reflète encore une fois le caractère hautement non sphérique de cette molécule, et l'inadéquation d'un développement multipolaire, en conséquence. La figure du bas le suggère : le caractère multipolaire ne se retrouve qu'au-delà de $20 a_0$. Comme pour CO-He, il n'y a ici pas d'interaction électrostatique, et seuls les effets inductifs et dispersifs entrent en jeu dans les coefficients. Par ailleurs, c'est de loin le terme v_2 qui domine derrière l'isotrope. Plus généralement, les v_p avec p pair dominent nettement les termes impairs. Ceci est important en perspective de la discussion que nous aurons sur les taux collision. La quasi-symétrie du potentiel explique ce phénomène : on voit sur les coupes (figure 3.6) que $V(R, \theta) \simeq V(R, \pi - \theta)$, ce qui impose la même parité sur les fonctions de base. Du côté des puissances à longue portée, le terme isotrope est proche de 6 (6.28), et le terme v_2 , qui devrait aussi être de puissance 6 s'il n'était que dipôle-dipôle induit, a une puissance 7.33, ce qui signifie qu'il contient aussi des effets diffusifs.

3.7 Bâton-bâton

Comme dans le cas bâton-atome, deux coordonnées sont nécessaires pour repérer le centre de masse du projectile. Une distance et un angle. Jusque-là, rien de neuf. Par contre, notre projectile a maintenant une structure, et deux nouveaux angles sont nécessaires pour l'orienter. Là, plusieurs possibilités s'offrent à nous, dont deux sont pertinentes. La première consiste à translater le repère fixé à la cible au centre de masse du projectile, et de repérer l'orientation de ce dernier à l'aide des deux angles sphériques θ' et ϕ' . C'est ce que l'on nommera système *body-fixed* 1 ou BF1. La seconde consiste aussi en un système de coordonnées sphériques centré sur le projectile, mais où l'axe z_2 est cette fois colinéaire au vecteur intermoléculaire \vec{R} , alors que l'axe x_2 est dans le plan xy du repère principal. Nous le nommerons BF2. Une discussion des avantages et inconvénients de chacun des deux systèmes sera faite pour le système H₂O-H₂. Ceci dit, la convention adoptée dans MOLSCAT pour ce type de systèmes d'après un article de Sheldon Green sur H₂-H₂ (70) est la première, et l'on a

$$v(R, \theta, \theta_2, \phi_2) \simeq \sum_{p_1 p_2 p} v_{p_1 p_2 p}(R) s_{p_1 p_2 p}(\theta, \theta_2, \phi_2) \quad (3.12)$$

où les fonctions de base $s_{p_1 p_2 p}$ sont des produits d'harmoniques sphériques, données explicitement dans l'équation (A9) de (70)⁴. Les indices p_1 , p_2 et p sont associés aux moments cinétiques de CO (\mathbf{J}_1), H₂ (\mathbf{J}_2), et à la somme vectorielle des deux (\mathbf{J}), respectivement. Ils obéissent par conséquent à la règle du triangle. Par ailleurs, la symétrie d'inversion est automatiquement vérifiée pour ce type de système, car elle se réduit à la composition de symétries propres (des rotations). Comme les termes de base où $p_1 + p_2 + p$ est impair changent de signe sous cette symétrie, ils doivent s'annuler (cf (72)).

3.7.1 CO-H₂

Pour les raisons développées en introduction, ce système est très intéressant d'un point de vue astrophysique. Ainsi, comme pour CO-He, une ribambelle d'études sur ce système ont déjà été publiées. Nous avons de notre côté contribué à accroître cette pléthore, par le truchement d'un article soumis à Astronomy and Astrophysics (voir annexe E.4.1), et accepté pendant la rédaction

⁴Dans ces conventions, on a $s_{000} = (4\pi)^{-3/2}$.

de cette thèse. Une partie des choses que nous dirons ci-dessous sont donc des répétitions de ce qui se trouve dans cet article.

Du côté des surfaces, Jankowski et Szalewicz publiaient en 1998 (91) une première surface SAPT. Gottfried et McBane (69), comparant les coefficients de viriel obtenus en-dessous de 300 K avec cette surface aux valeurs expérimentales, concluaient que cette dernière étaient légèrement trop attractive (puits trop profond), et proposaient un *scaling* général de la surface d'un facteur 0.93(!). Deux calculs indépendants de sections efficaces et taux de collision furent menés avec cette surface, avec ou sans le *scaling* ; nous en parlerons au chapitre 4. Toutefois, cette divergence justifiait à elle seule un recalcul de la surface, nos collègues polonais reconnaissant eux-mêmes les limites de ce calcul. Dès lors, ce sont eux qui se sont chargés du recalcul, pour produire une toute nouvelle surface, cette fois CCSD(T) (92) (que nous nommerons JS05). A noter, ils ont pris les géométries moyennes comme géométries internes des molécules, avec une fort belle argumentation théorique à l'appui, intéressante pour la discussion que nous ferons du choix des géométries dans le chapitre 5. A la suite de cet article, Pierre Valiron et Joseph Noga validaient complètement ce nouveau calcul par un ensemble de points de vérification indépendants, au niveau CCSD(T)-R12, donnés dans notre article et dans (127). La figure 1 de notre article illustre bien l'accord entre ces deux calculs, et montre l'*overshooting* de l'ancienne surface. Ce travail de validation accompli, il n'y avait pas de raison de recalculer une surface complète de notre côté. Les deux auteurs nous fournissaient fort aimablement leur surface avant qu'elle ne fût publiée, pour que nous nous amusions avec. Entendre par là, calculer des taux de collision. C'est ce qui leur vaut d'être co-auteurs de notre article, et qu'on peut qualifier de collaboration fructueuse.

J'ai donc récupéré cette surface sous forme de routine. J'ai commencé par écrire une transformation de coordonnées pour passer de leur système à nos conventions⁵. Ceci fait, je l'ai recalculée sur une grille de 19 distances R entre 4 et 15 a_0 et 3000 géométries angulaires à chaque distance. Du côté de la base, la symétrie homonucléaire de H_2 impose que l_2 soit pair. En effet, cette symétrie implique que $V(\theta, \theta_2, \phi_2) = V(\theta, \pi - \theta_2, \pi + \phi_2)$, ce qui impose que la fonction de base décrivant l'orientation de H_2 ait la même symétrie. Vu qu'il s'agit d'harmoniques sphériques, on voit que cela impose $p_2 = 2n, n \in \mathbb{N}$. Comme toujours, une étude de convergence de la base a été menée, qui a résulté en un $p_1^{\max} = 10$ et $p_2^{\max} = 6$, pour un total de 142 fonctions de base. Le rms obtenu avec cette sélection était inférieur au cm^{-1} pour tout $R \geq 4 a_0$. Le programme d'ajustement utilisé nous donnant par ailleurs une estimation de l'erreur sur les coefficients à toutes les distances, selon la méthode évoquée en 3.5, j'ai pu sélectionner les plus pertinents. En prenant à deux distances, une dans le mur répulsif, et une à longue portée, les termes plus grands que l'erreur respective à ces distances, puis en faisant l'intersection de ces deux ensembles, je trouvais un sous-ensemble de 60 termes significatifs, avec $p_1^{\max} = 7$ et $p_2^{\max} = 4$. Cette restriction vient de la nécessité d'une base réduite pour les temps de calcul de collision. Cette démarche de sélection a ensuite été validée en recalculant le potentiel sur une grille de points caractéristiques de la surface. Pour cela, les coefficients radiaux ont été interpolés, avec la technique habituelle. A courte portée, l'extrapolation porte sur tous les termes, les points de calcul de la transition exponentielle étant 4 et 4.5 a_0 . A longue portée, tous les termes plus grands qu'un certain seuil à 14 et 15 a_0 sont extrapolés, soit 5 termes (000, 101, 202, 224, 325). Au final, le potentiel à 60 termes ainsi obtenu ne différait alors pas de plus d'un cm^{-1} de JS05 (donné par leur routine) dans les régions attractives du potentiel, ni de plus d'un pour-cent dans les parties répulsives.

Du côté de l'interaction à longue portée, le potentiel a un bon comportement multipolaire, à l'exception du terme dipôle-dipôle induit qui décroît trop vite (en $R^{7.43}$ au lieu de R^6).

⁵Explicitement, si on indice les angles de JS05 par s , on a $\theta_{1s} = \pi - \theta_2$, $\theta_{2s} = \pi - \theta$ et $\phi_s = \phi_2$.

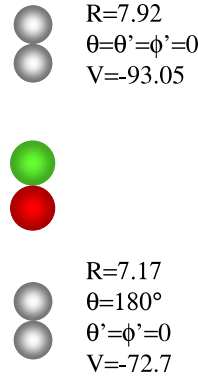


FIG. 3.8 – Les deux minima de la surface CO-H₂. R est en a_0 et V en cm^{-1} . Les conventions de couleur sont rappelées dans l'annexe A.1.

Au niveau de la topologie, la figure 3.8 montre les deux minima principaux. Voir (92) pour plus de détails sur la surface.

3.7.2 HC₃N-H₂

Historiquement le dernier à être étudié durant ma thèse, beaucoup d'espoirs étaient placés dans ce système *a priori*, et notamment, on le pressentait plutôt bien comme exhibant une importante sélectivité ortho/para H₂. L'étude de HC₃N-He nous donnait cependant déjà un indice : l'interaction est de nature plus géométrique que multipolaire. En d'autres termes, la forme allongée du bâton dicte le comportement collisionnel. A investiguer. Comme sous-entendu précédemment, absolument aucune surface de potentiel n'a été publiée à ce jour pour ce système. Cela s'explique partiellement par le coût du calcul *ab initio* (nombre d'électrons élevé) et aussi par son intérêt quasiment uniquement astrophysique. Pour ce qui est des considérations plus terrestres, le cyanoacétylène est très instable en conditions normales (il polymérise) et c'est une peste, même pour les expérimentateurs les plus coriaces. Quand on sait en plus la difficulté de discriminer les états rotationnels de H₂, on comprend bien qu'il n'y ait pas foule d'articles sur le sujet non plus du côté expérimental.

Mais venons-en aux faits. Le calcul de surface étant fastidieux, un grattage de tête préalable s'imposait. Duquel il résultait une méthode élégante, quoique légèrement restrictive, élaborée en premier lieu par Pierre Valiron. Explications. Par l'expérience acquise sur les autres systèmes, on pouvait légitimement penser que les termes de base avec $p_2 \geq 4$ (l'indice principal associé à l'orientation de H₂, cf éq. (3.12)) joueraient un rôle négligeable dans le développement du potentiel. Pour les systèmes étudiés antérieurement, ils ne contribuaient en effet qu'à hauteur de quelques cm^{-1} dans les régions attractives des potentiels. Sachant par ailleurs que la surface *ab initio* aurait elle aussi une précision typique du même ordre, l'effort de calcul peut être considérablement réduit en admettant carrément que le potentiel ne dépend *pas* de ces termes de haut degré. Dès lors, il ne reste comme fonctions de base décrivant H₂ que les harmoniques sphériques Y_{00}, Y_{20}, Y_{21} et Y_{22} . On peut voir (cf annexe A.3) qu'à R et θ fixés, la dépendance du potentiel en l'orientation de H₂ est alors intégralement décrite par la connaissance de seulement 4 orientations θ', ϕ' de H₂. Cependant, nous en avons calculé 5 pour pouvoir justement tester cette hypothèse. Un calcul sans hypothèses préalables aurait, lui, nécessité quelques dizaines d'orientations de H₂ pour chaque R, θ . Le gain du coût du calcul (au sens large du terme) est

vraiment considérable, pour une perte de précision maîtrisée, et adaptée à la précision finale recherchée.

On entraperçoit à présent l'intérêt de l'élaboration de techniques d'ajustement sur un système plus simple, $\text{HC}_3\text{N-He}$. Notre potentiel se réduit en effet à une combinaison linéaire de 5 potentiels bidimensionnels. Du point de vue de l'ajustement, la technique est en tout point similaire à ce qui fut fait sur l'hélium.

Comme pour l'hélium, une surface CCSD(T) (sans calibration R12) a été calculée. La base d'orbitales pour HC_3N est la même que pour $\text{HC}_3\text{N-He}$ (triple zeta). Pour H_2 , une base aug-cc-pVQZ (quadruple-zeta) est employée. Les temps de calcul sont aussi longs que pour $\text{HC}_3\text{N-He}$: environ 15 heures par point. Deux points topologiquement intéressants de la surface ont aussi été calculés en R12 (base complète : orbitales d pour H et f pour C et N, soit 920 orbitales au total, dont 10 occupées et 4 gelées) à fins de validation du calcul de surface. Pourquoi seulement deux points ? Parce qu'un tel calcul R12 prend 4.74 heures par itération CCSD, plus 200 heures pour les excitations triples perturbatives (T). L'écart maximum est de 4.3 cm^{-1} (-193.8 pour le CCSD(T) contre -198.1 pour le CCSD(T)-R12 au minimum principal). L'ajout de fonctions de lien (*bounding functions*) et une extrapolation CBS (*complete basis set*) – nous n'avons fait ni l'un ni l'autre – auraient certainement permis de réduire cet écart. Cependant, nous verrons avec nos résultats que cette précision de quelques cm^{-1} est suffisante.

La grille radiale est identique à celle pour l'hélium, la grille de θ étant similaire, mais pas égale. Cinq orientations θ_2, ϕ_2 de H_2 ont été considérées pour chacune de ces configurations. Cela résulte en une surface de 3485 points *ab initio*. Cela représente donc 3485 points/5 configurations/38 distances, soit un peu plus de 18 points par configuration et par distance. A chaque distance, les calculs ont été faits en partant d'une valeur de θ proche de 90 degrés, et en se rapprochant des extrêmes 0 et 180, ce qui permettait de ne pas calculer des points inutiles, c'est-à-dire avec des énergies supérieures à $20\,000 \text{ cm}^{-1}$, typiquement.

A nouveau, ces calculs sont largement insuffisants en quantité pour être interpolés par des fonctions de rotation, mais plus que suffisant en termes d'information contenue. Pour chaque configuration, la surface bidimensionnelle a été *regrillée* à l'aide de *splines* bidimensionnels, avec la même méthode et la même grille radiale et angulaire que pour l'hélium. Le nombre final de points de surface est donc cinq fois plus grand que pour l'hélium et on a finalement 580 405 points.

Restait à réinterpoler ceci sur les fonctions de rotation. Troncation et fonction de poids ont été appliqués. Par commodité, les paramètres ont été pris égaux pour les cinq cas, mais ils auraient fort bien pu être optimisés séparément. Nous avons donc pris un seuil de troncation à 8000 cm^{-1} , $E_0 = -200 \text{ cm}^{-1}$, adapté au minimum global de la surface, $E_d = 600 \text{ cm}^{-1}$ et un poids minimum avec le même critère que pour l'hélium.

En plus des cinq harmoniques sphériques nécessaires à la description de H_2 , les mêmes 35 termes de base sont restés pour décrire HC_3N , ce qui fait une base à 137 termes, finalement. Cela ne fait pas tout à fait cinq fois la base hélium, à cause de la parité imposée par la symétrie d'inversion ($p + p_1 + p_2$ doit être pair). Les calculs de collisions classiques, dont nous parlerons au chapitre 4, emploient finalement aussi ce développement du potentiel, mais réinterpolé en *splines* pour accélérer les calculs. Ce choix de base nous conduit à un rms toujours inférieur à 10 cm^{-1} , et inférieur à 2 cm^{-1} pour $R \geq 5.5 a_0$. Une précision tout à fait en adéquation avec la précision de la surface, donc.

Pour faire un premier test de la justesse de notre troncation en p_2 , nous avons calculé le

potentiel isotrope en l'orientation de H_2 par les deux formules données dans l'équation (A.17). On obtient ainsi deux potentiels HC_3N -para H_2 . C'est là l'intérêt d'avoir calculé une orientation de plus que strictement nécessaire. A toutes les distances, la différence entre le potentiel « xyz » et celui « ab » culmine à $5 - 6 \text{ cm}^{-1}$ pour des énergies d'interaction plus petites que 500 cm^{-1} . L'erreur sur leur moyenne, qui est ce que nous prenons pour le terme isotrope est donc de $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ au maximum. Cela donne un assez bon ordre d'idée de la validité de la troncation en p_2 , et montre que notre ajustement est suffisamment précis par rapport à l'erreur due à cette hypothèse.

En ce qui concerne les coefficients radiaux, la même stratégie que pour l'hélium est appliquée. Seul le terme isotrope est non nul, mais constant, à courte portée. Les autres termes sont nuls en-dessous de $3 a_0$. A longue portée, les termes plus grands que $0.1 \text{ pseudo-cm}^{-1}$ à 20 et $25 a_0$ sont gardés. Cela en fait 8. Phénomène intéressant, le terme v_{321} est plus grand que l'isotrope. Par contre, le terme v_{123} , qui dans l'approximation multipolaire classique porte l'interaction dipôle-quadrupôle est ici quasiment inexistant (il n'est même pas extrapolé), alors qu'il doit forcément dominer à longue portée. Le seul problème étant que le potentiel y sera trop petit pour que cela vaille la peine de faire des calculs *ab initio* de contrôle, de toute façon pas plus précis qu'un cm^{-1} . Une analyse des puissances d'extrapolation des termes dominants nous mène à conclure que ce terme, avec sa puissance égale à 4, récupère l'interaction dipôle-quadrupôle, mais avec une dépendance angulaire inhabituelle. Comme on l'avait vu avec l'hélium, la difficulté de l'ajustement et le comportement des termes radiaux vont de pair, et illustrent les limites de l'approximation multipolaire pour des systèmes ayant des distributions de charges aussi étendues. Ici, le potentiel devient certainement multipolaire à plus longue portée ($30-40 a_0$), mais il sera alors si faible qu'il ne dépassera pas le bruit numérique du calcul *ab initio*.

Finalement, le potentiel obtenu avec cet ajustement est fiable jusqu'à 300 cm^{-1} environ. Après, il s'éloigne progressivement du vrai potentiel, mais garde une précision de 1% jusqu'à 1000 cm^{-1} . C'est tout à fait le même type de comportement qu'on observait sur HC_3N -He (figure 3.5).

A ce stade, il convient de s'arrêter sur ce résultat. La réussite de l'ajustement de HC_3N -He était déjà une grande victoire. Mais le réel enjeu initial était de trouver une façon d'ajuster d' HC_3N - H_2 . C'est donc la combinaison de la technique de *splines* bidimensionnels, de celle de troncation adoucie et d'une hypothèse sur la dépendance du potentiel en les orientations de H_2 qui nous auront finalement permis de venir à bout de ce système particulièrement retors.

La figure 3.9 illustre sur trois orientations de H_2 la topologie de ce potentiel. Sa structure chahutée explique une fois encore *a posteriori* la difficulté d'en faire un ajustement sur des fonctions de rotation. La figure 3.10, elle, montre les trois minima principaux de cette surface. Deux sont à très forte symétrie. La configuration minimale, où les deux bâtons sont alignés, est nommée en anglais « proton acceptor », car un des hydrogènes se lie faiblement à l'azote. Celle où H_2 est perpendiculaire à HC_3N , du côté de l'hydrogène est nommée « proton donor », car c'est une espèce de complexe à trois hydrogènes (du type H_3^+) qui se forme. Le troisième minimum n'a, lui, pas de petit nom. Une ribambelle de points selles jalonne par ailleurs cette surface, qui relie ces minima entre eux. Le but n'étant pas de faire un relevé topologique exhaustif. Tout ceci est intéressant notamment pour des calculs de complexes de van der Waals, qui sont actuellement entrepris par Anne Millet et Robert Moczynski. Vu la profondeur des puits et les barrières entre minima, il y a des chances pour que trois états liés distincts soient viables.

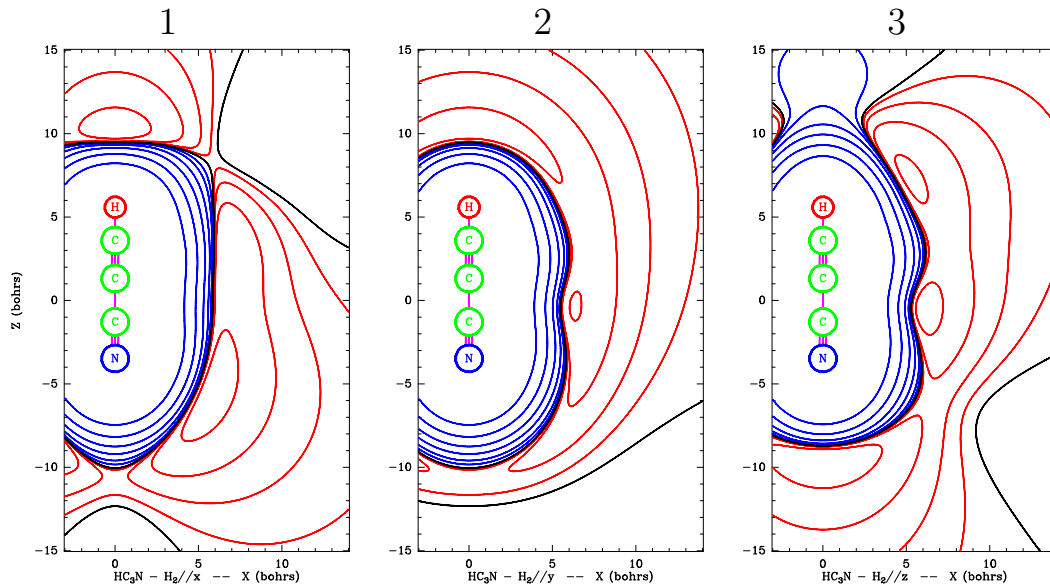


FIG. 3.9 – Coupes du potentiel $\text{HC}_3\text{N-H}_2$ pour différentes orientations de H_2 . Le plan yz coïncide avec celui de la feuille. 1. parallèle à Ox ; 2. parallèle à Oy ; parallèle à Oz . Les courbes de niveaux ont pour valeur : 3000, 1000, 300, 100, 30, 10, -3, -10, -30, -100. La courbe noire est l'équipotentielle $V = 0$. (Crédit : Pierre Valiron)

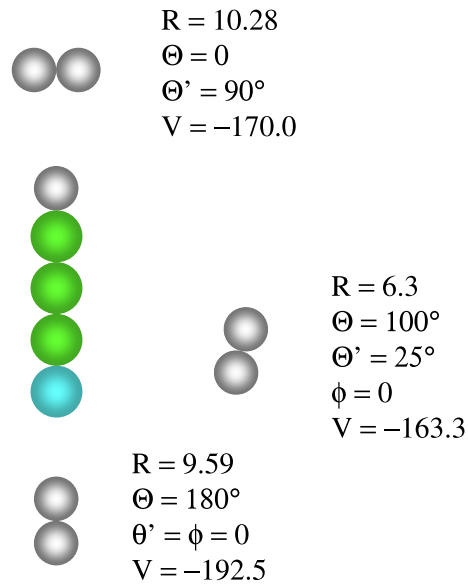


FIG. 3.10 – Les 3 minima principaux de la surface $\text{HC}_3\text{N-H}_2$. Les valeurs pour le troisième minimum sont moins précises que pour les deux minima principaux, à cause de la symétrie moindre de ce point.

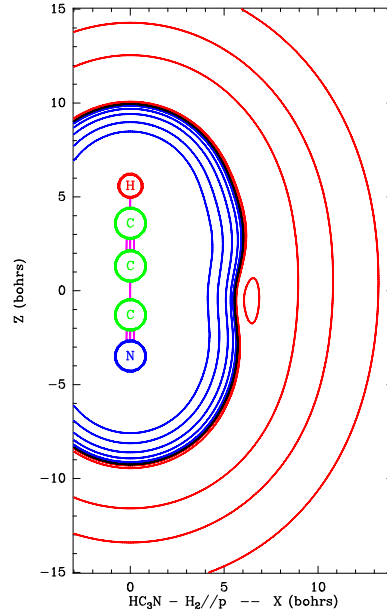


FIG. 3.11 – Topologie de la surface HC_3N -para H_2 . Les conventions sont les mêmes que pour la figure 3.9. A comparer avec la figure 3.6.

HC_3N -para H_2

En supposant, comme on le fait souvent pour les milieux froids, que para H_2 est synonyme de $J_2 = 0$, on obtient facilement le potentiel d'interaction HC_3N -para H_2 en ne conservant dans le potentiel total que les termes avec $p_2 = 0$. On le comprend facilement en se rappelant les relations d'orthogonalité des harmoniques sphériques. On peut ainsi comparer le potentiel obtenu au potentiel HC_3N -He. La figure 3.11 montre le potentiel moyenné. Il est topologiquement très ressemblant au potentiel HC_3N -He, à l'exception du minimum secondaire, qui a disparu. Le puits ($V \simeq -111 \text{ cm}^{-1}$) est plus profond d'un facteur 3, environ.

3.8 Toupies symétriques

Pour commencer, notons qu'aucune molécule de ce type n'a été étudiée au cours de ma thèse, d'où leur absence ici. Le cas de l'ammoniac (NH_3) était l'objet de la thèse de Claire Rist (143). Notamment, un développement détaillé de l'algèbre angulaire de cette molécule avait été fait. Le lecteur intéressé à ce cas particulier peut à loisir s'y plonger. Par ailleurs, un recalcul du système $\text{NH}_3\text{-H}_2$ est en cours (2006) dans notre équipe.

3.9 Toupie asymétrique-atome

Ce cas n'a pas non plus été étudié durant ma thèse. Un exemple relativement intéressant du point de vue astrophysique est $\text{H}_2\text{O-He}$ (74). Aucune étude récente n'a été faite pour ce système, malgré la présence d'une surface précise (83). Seuls les deux angles polaires θ et ϕ

sont nécessaires pour repérer ce système. L'ajustement se fait simplement sur des harmoniques sphériques.

3.10 Toupie asymétrique-bâton

On atteint avec ce cas le maximum de complexité des collisions significatives dans les milieux gazeux diffus (c'est-à-dire excluant les collisions entre deux toupies asymétriques). Du côté des coordonnées, on se retrouve dans la situation de la figure 3.1, avec une distance et quatre angles. Dans les conventions de MOLSCAT, tirées de (137), l'ajustement du potentiel s'écrit :

$$V(R, \theta, \phi, \theta', \phi') = \sum_{p_1, q_1, p_2, p} v_{p_1 q_1 p_2 p}(R) t_{p_1 q_1 p_2 p}(R, \theta, \phi, \theta', \phi') \quad (3.13)$$

avec $-p_1 \leq q_1 \leq p_1$, et $|p_1 - p_2| \leq p \leq p_1 + p_2$, où

$$t_{p_1 q_1 p_2 p}(R, \theta, \phi, \theta', \phi') = \sum_{r_1, r_2, r} \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ r_1 & r_2 & r \end{pmatrix} P_{p_2 r_2}(\theta', \phi') P_{pr}(\theta, \phi) \cos(r\phi + r_2\phi') \quad (3.14)$$

(\dots) est un symbole 3j de Wigner, équivalent à un facteur près aux coefficients de Clebsch-Gordan. Ainsi, $r_1 \leq p_1, r_2 \leq p_2$ et $r + r_1 + r_2 = 0$. Les fonctions P_{lm} sont les polynômes de Legendre associés. Ce développement est purement réel, et ne comprend pas de restrictions tant qu'aucune contrainte n'est mise sur les indices. Pour indication, le premier terme de base t_{0000} vaut ici $(4\pi)^{-1}$.

3.10.1 H₂O–H₂

Initialement LE sujet de ma thèse, ce système est de loin celui qui nous (toute l'équipe) a occupé le plus de temps. C'est sur lui que nous avons mis au point ou parachevé les techniques d'ajustement, les extrapolations et interpolations radiales, l'estimateur d'erreur sur les coefficients. Du côté *ab initio*, une stratégie novatrice de choix de points de grille était mise en oeuvre, l'« importance sampling », suivant les probabilités d'occurrence de chacune des coordonnées. La stratégie d'inclusion explicite des coordonnées interélectroniques *R12*, développée par Pierre Valiron et Joseph Noga notamment (128; 129), était pour la première fois appliquée à un système de cette taille et d'intérêt astrophysique. Finalement, c'est le premier système d'une telle complexité pour lequel un calcul incluant tous les degrés de liberté (non *rigid body*, 9 dimensions) était entrepris. Ce dernier point est celui qui m'a le plus concerné durant une bonne partie de ma thèse, et sera l'objet du chapitre 5.

Stratégie de calcul

Mais commençons par voir ce qui se passe en restant dans l'approximation molécule rigide, où l'on n'a « que » 5 dimensions. Du côté du calcul *ab initio*, deux surfaces distinctes ont été calculées à deux niveaux de théorie différents. Une surface référence, notée V_{ref} a été calculée sur un jeu de 75 000 géométries, à une précision « moyenne » de quelques cm^{-1} , au niveau CCSD(T). Cette surface a ensuite été calibrée grâce à un jeu de 812 points CCSD(T)-*R12* (surface dénotée V_{cal}). Le potentiel 5d final s'écrit ainsi

$$V_{comp} = V_{ref} + V_{cal} \quad (3.15)$$

Cette stratégie de découpage en deux niveaux du calcul était nécessaire à cause de l'énorme coût des calculs *R12* (*vide infra*).

Fonctions de base et symétries

L'eau a la sympathique propriété de posséder deux noyaux d'hydrogène. Ceci impose comme pour l'hydrogène moléculaire des formes ortho et para, pour J impair et pair, respectivement. Du côté des symétries, le plan contenant la molécule d'eau est un plan de symétrie (C_{2v}), et à 5 dimensions, le plan bissecteur (perpendiculaire à ce premier plan et contenant l'oxygène) est aussi un plan de symétrie (C_s). Par ailleurs, on a toujours la symétrie homonucléaire de H_2 . Cela impose des contraintes sur les termes de base inclus dans l'équation 3.13. p_1 et p_2 doivent être pairs, et la symétrie C_s impose une forme symétrisée de la fonction de base

$$t_{p_1 q_1 p_2 p}(R, \theta, \phi, \theta', \phi') = (1 + \delta_{q_1 0})^{-1} \sum_{r_1, r_2, r} \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ r_1 & r_2 & r \end{pmatrix} P_{p_2 r_2}(\theta', \phi') \quad (3.16)$$

$$\times P_{pr}(\theta, \phi) \cos(r\phi + r_2\phi') [\delta_{q_1 r_1} + (-1)^{p_1 + q_1 + p_2 + p} \delta_{-q_1 r_1}]$$

L'explication de cette forme ainsi que les références pour les conventions sont donnés dans l'article (137). On rappellera toutefois que p_1 est l'indice associé à au moment cinétique de l'eau, q_1 à sa projection sur l'axe z , p_2 est l'indice associé à la rotation de H_2 , et p est l'indice associé à la somme vectorielle des moments cinétiques de rotation des deux molécules. Concernant la symétrie d'inversion, on constate *a posteriori* en les ayant inclus dans la base que les termes avec $p + p_1 + p_2$ impair sont très petits. Cela s'explique par le fait que quand q_1 est nul, on retrouve la symétrie du cas bâton-bâton. Or les termes du potentiel avec q_1 non nul sont dans l'ensemble beaucoup plus petits que ceux avec q_1 nul.

body fixed 1 versus body fixed 2

Le système employé jusqu'ici est le système où les deux repères sont parallèles. Il est parfois abusivement appelé space-fixed, mais c'est un système body-fixed, au sens où il est lié aux molécules. On le nommera BF1. Comme nous le mentionnions auparavant, un autre système de coordonnées est potentiellement intéressant pour décrire ce système (qu'on dénommera BF2). Celui où le second repère n'est plus simplement une translation du premier, mais où l'axe z' est confondu avec le vecteur intermoléculaire \vec{R} , l'axe x' étant horizontal (parallèle) au plan xy . Le découplage entre molécules est plus net que dans la convention présentée plus haut, avec une somme se faisant sur p_1, q_1, p_2 et q_2 , non p . Bien que Philips *et al.* (137) l'écrivent p dans leurs équations (5) et (6), cet indice va bien de $-p_2$ à p_2 , et est donc la projection de p_2 . C'est dans ce système de coordonnées que j'ai fait mes premières armes en matière d'ajustement. J'ai notamment retrouvé explicitement la base *ad hoc*, à partir d'une forme générale et en imposant une à une les symétries. Ce travail a été fait sur le potentiel 9d. Voir donc l'annexe C.1.

Un résultat intéressant, qui émane de mon ajustement du potentiel 9d, mais aurait tout aussi bien pu être trouvé en 5d, est que le système BF2 est plus compact que le BF1. A précision d'ajustement donnée, c'est-à-dire pour obtenir le même rms, le nombre de termes de base du système BF2 n'est que 70% environ de celui du BF1.

Surface CCSD(T)

Une surface 5d de niveau CCSD(T) a été calculée sur une grille de 25 distances, avec 3000 géométries angulaires par distance. Le détail des bases *ab initio* pour ce calcul est donné dans notre article (annexe E.2.2, note 28). La stratégie d'échantillonnage étant la même pour le calcul 9d, aucune symétrie n'a été supposée au niveau de l'échantillonnage. On a ainsi $0 \leq \theta \leq \pi$,

terme	exposant	interaction	exp. théorique
0000	6.24	isotrope	6
1023	4.00	$\mu - Q$	4
2224	5.00	$Q - Q$	5
3025	6.00	$oct - Q$	6

TAB. 3.2 – Puissances d'extrapolation des termes dominants du potentiel H₂O-H₂. L'accord est presque parfait avec l'approximation multipolaire.

$0 \leq \phi \leq 2\pi$, $0 \leq \theta' \leq \pi$, $0 \leq \phi' \leq 2\pi$. Les géométries internes des deux molécules furent prises égales aux valeurs d'équilibre, données dans la table 3.1 molécules. Pour H₂, on a $r_{HH} = 1.401 a_0$. Les distances allaient de 3 à 15 a_0 , avec un pas de 0.25 entre 3 et 7 a_0 (dans les régions répulsives et un peu au-delà du minimum principal), puis 7.5 a_0 et un pas de 1 entre 8 et 15 a_0 . Ceci fait un total de 75 000 points.

Cette surface a été interpolée à chaque distance (par Alexandre Faure) selon la formule (3.17), en partant d'un jeu initial de fonctions allant jusqu'à $p_1 \leq 12$ et $p_2 \leq 6$, soit 1150 fonctions. La technique d'ajustement est plus raffinée que pour les autres systèmes puisque l'on sélectionnait itérativement les termes significatifs en se plaçant à une distance fixe ($R = 5 a_0$, représentative de l'anisotropie de l'interaction). On commence par faire un ajustement avec seulement le terme isotrope. Les autres termes sont évalués par une quadrature de Gauß. Tous les termes au-dessus d'un seuil sont sélectionnés et ajoutés au terme isotrope, pour donner un nouveau jeu de départ. Ce seuil n'est rien d'autre que l'erreur sur les coefficients (*le* coefficient, pour la première itération) donné par l'estimateur évoqué plus haut (section 3.5). Ce processus est ensuite itéré jusqu'à sa convergence. L'ensemble final ainsi obtenu comportait 149 termes, avec p_1 montant à 11 et p_2 à 6. C'est cette base que nous avons employée ensuite à toutes les distances. On trouve ainsi un rms inférieur au cm^{-1} et décroissant exponentiellement pour $R \geq 4.5 a_0$ quand le puits du terme isotrope se trouve à environ 6.5 a_0 (voir figure 5.1). Un sous-ensemble plus compact de 83 termes, plus adapté aux collisions quantiques, a aussi été sélectionné. Il présente un rms deux à trois fois plus grand que l'ensemble « luxe », mais reste très bon.

Les coefficients radiaux ont été ajustés selon la technique habituelle, avec les valeurs à 3 et 3.5 a_0 pour l'extrapolation à courte distance, et les valeurs à 14 et 15 a_0 pour celle à longue portée. Les puissances d'extrapolation de quelques termes dominants (dans l'ordre de leur importance) sont données dans la table 3.2. Ce système est celui pour lequel les puissances sont les plus proches des valeurs multipolaires.

Surface CCSD(T)-R12

Une seconde surface, prenant explicitement en compte les corrélations interélectroniques a été calculée sur une grille de 812 points, soit 103 orientations relatives à $R = 3, 3.5, 4, 4.5 a_0$ et 40 orientations pour $R = 5, 5.5, 6, 6.5, 7, 8, 9, 10, 11$ et 12 a_0 . Le jeu de 103 points est constitué des 83 points sélectionnés par Philips *et al.* (137), auxquels on a ajouté 20 orientations aléatoires. Cet ajout a sensiblement amélioré l'échantillonnage des fonctions de base sur la grille angulaire.

Pour rappel, l'inclusion de la corrélation interélectronique améliore sensiblement la précision des calculs *ab initio*, qui en bases gaussiennes ne décrivent cette corrélation correctement que dans la limite base infinie. La précision des points *ab initio* R12 est estimée à 1 cm^{-1} , typiquement (127).

Afin de pouvoir utiliser la surface R12 comme une correction, les 812 points « R12 » ont aussi été calculés au niveau CCSD(T). On a ainsi pu construire une surface différence entre les calculs CCSD(T)-R12 et CCSD(T) (V_{cal} dans l'équation (3.15)), qui devient une calibration de la surface totale. A chaque distance R12 entre 3 et 12 a_0 , V_{cal} a été ajusté selon la formule (3.17), en n'utilisant qu'un nombre réduit de fonctions de base. La calibration R12 étant relativement faible devant le potentiel, on peut en effet se contenter de peu de termes pour la décrire. Ce faisant, on fait certes une légère erreur sur cette calibration, mais elle est encore un ordre de grandeur plus petite que cette dernière. Ainsi, nous avons sélectionné un ensemble maximal avec $p_1 \leq 3$ et $p_2 \leq 2$ donnant 25 fonctions. La procédure de sélection des termes significatifs a été appliquée, résultant en un ensemble de seulement 9 coefficients ($v_{0000}, v_{0022}, v_{1001}, v_{1023}, v_{2002}, v_{2202}, v_{2224}, v_{3003}, v_{3203}$). Le rms correspondant est inférieur à 2 cm^{-1} pour $R \geq 5.5 a_0$, ce qui atteste de la validité de l'approche corrective. Ce résultat est en adéquation avec la précision des calculs R12. Les coefficients radiaux de la partie calibration ont ensuite été ajustés avec les mêmes paramètres que la partie « ref ».

Surface calibrée et topologie

Je ne vais pas rentrer ici dans les détails de la surface. L'exposé fait jusque là n'est – dans l'optique de ma thèse en tout cas – qu'une étape vers la surface finale, qui fera intervenir les calculs 9d. La surface V_{comp} fera l'objet d'une publication, où l'on se comparera explicitement aux calculs de Philips *et al.* (137), la surface de référence au moment où nous finîmes ces calculs, calculée comme la nôtre aux géométries d'équilibre. Seulement entre temps (janvier 2004), Hodges *et al.* (84) publiaient une nouvelle surface d'excellente facture, aux géométries moyennes (expérimentales). Cette dernière est plus facilement comparable à la moyenne explicite de la surface 9d, que nous exposerons dans le chapitre 5. Simplement, je dirai que la surface V_{ref} est globalement en bon accord avec (137), avec cependant une meilleure précision et moins d'oscillations entre les points. L'ajout de la correction R12 sous forme de calibration (V_{cal}) renforce sensiblement l'anisotropie du potentiel et modifie la valeur des points caractéristiques de la surface de typiquement 5 à 10%. Une discussion plus approfondie des différents potentiels sera faite au chapitre 5.

3.11 Synthèse

Nous avons dans ce chapitre exposé dans quelque détail les calculs et ajustements de surface pour différents types de systèmes. Certains présentaient des difficultés à cause de leur géométrie, du nombre de dimensions, ou encore des symétries.

Le calcul *ab initio* des surfaces de potentiel est encore une opération pas anodine en termes de temps de calcul, un point prenant toujours quelques minutes à quelques dizaines de minutes, pour donner un ordre d'idée. Mais on sait à présent atteindre des précisions quasi spectroscopiques, notamment par le recours aux traitements explicitement corrélés, tel le R12. Quand deux calculs faits avec des approches totalement différentes donnent des résultats en accord à presque 1 cm^{-1} (CO-H_2 , $\text{HC}_3\text{N-He}$, ...), on sait tout de même qu'on n'est pas trop loin de la vérité.

Du côté des ajustements, on est parvenu à exprimer toutes les surfaces sur une base adaptée aux collisions quantiques, bien qu'une telle base ne soit de loin pas la plus *physique*, notamment pour une molécule aussi « anti-sphérique » que le cyanoacétylène.

A ceci s'ajoute la surface non rigide $\text{H}_2\text{O-H}_2$, qui était certainement le plus gros défi. Nous exposons au chapitre 5 comment tant calculs *ab initio* qu'ajustement, pour ne parler que de ça,

ont là aussi été couronnés de succès.

On peut ainsi conclure sans trop nous avancer que les surfaces de potentiel sont un aspect du problème maîtrisé dans notre équipe, même si les calculs ne sont et ne seront pour quelques années encore de loin pas une formalité.

Les quelques systèmes encore au programme, notamment dans le cadre du réseau européen *Molecular Universe*, dont HCN, H₂CO et NH₃, s'annoncent donc sous les meilleurs auspices de ce point de vue-là. Avec l'expérience acquise, on pourra même procéder de façon plus économe que nous ne l'avons fait jusqu'ici. Les techniques développées sur HC₃N, chronologiquement le dernier système que nous avons étudié, sont de ce point de vue une grande avancée.

D'une part, on sait à présent que l'on peut construire une surface précise à quelques cm⁻¹ en supposant une convergence rapide du potentiel en fonction de p_2 , l'indice de base lié à H₂. Cinq orientations de H₂ suffisent si l'on néglige les termes avec $p_2 > 2$. Pour certains systèmes, il faudra peut-être monter à $p_2 = 4$ (\Rightarrow dix orientations), mais rarement au-delà. D'autre part, on a vu qu'une technique de *splines* multidimensionnels couplée à un bon échantillonnage des points⁶ *ab initio* pouvait remplacer avantageusement un calcul trop coûteux en temps.

3.11.1 Synthèse de mes résultats

N'ayant pas systématiquement fait la distinction entre ce qui est mes résultats, ceux collégiaux et ceux obtenus par d'autres membres de l'équipe, je vais synthétiser ici ce qui est ma contribution propre à l'ouvrage.

Comme je l'ai dit, je n'ai pas fait moi-même de calculs *ab initio*. Tous sont l'œuvre de Pierre Valiron. Du côté des ajustements, mon travail était surtout l'interpolation sous une forme compatible avec MOLSCAT. Par ailleurs, je n'ai pas non plus fait les ajustements de H₂O-H₂ 5d. Un premier aspect technique et général auquel j'ai contribué est l'ajustement par splines des coefficients radiaux. Nous sommes parvenus à développer une routine standard, qui fonctionne pour les coefficients de tous les systèmes, même ceux n'ayant pas un comportement standard, tel qu'exposé dans la section 3.4.2. Les ajustements de CO-He et CO-H₂ sont de mon ressort, mais ne présentaient pas de réelles difficultés. Ils ont toutefois été l'occasion de la mise en place de moyens techniques fiables et aisément transposables à des systèmes du même type.

Le grand résultat de ce chapitre reste toutefois la réussite de l'ajustement de HC₃N-He tout d'abord, puis de HC₃N-H₂. Le problème pourrait être comparé à celui de l'enfant jouant avec ses plots et essayant de faire rentrer son cube dans le trou rond. Il aura fallu avoir recours d'abord à une interpolation par *splines* (travail de Pierre Valiron) pour créer une surface avec suffisamment de points. La technique de troncation que j'ai élaborée ensuite avec une fonction d'adoucissement pour éviter les phénomènes de Gibbs de grande amplitude nous a permis de faire « rentrer le cube dans le trou rond », *i. e.* d'ajuster ce potentiel sur une base de polynômes de Legendre, le rendant ainsi compatible avec le code de collisions. Pour HC₃N-H₂, l'idée de négliger les $p_2 > 2$ – émanant de Pierre Valiron – a permis de réduire ce potentiel à une combinaison linéaire de potentiels du type bâton-atome. Dès lors, le passage de He à H₂ n'était presque qu'une formalité. J'ai ainsi pu obtenir un ajustement précis à quelques cm⁻¹ de ce potentiel. C'est la première fois qu'un ajustement de ce type est réalisé.

⁶*i.e* tel que l'information topologique portée par les points soit maximale.

- Vous savez, monsieur, les armées font toujours des dégâts, quelles que soient les idées qu'elles apportent.
- Oui. Nous aussi nous faisons beaucoup de dégâts. Mais nous n'apportons pas d'idées...

ITALO CALVINO
Le baron perché

Chapitre 4

Collisions (entre molécules rigides)

Sommaire

4.1	Introduction	95
4.2	Le code de collision	97
4.2.1	Base rotationnelle	97
4.2.2	Propagateur	98
4.2.3	Critère de convergence	99
4.2.4	Potentiel : VRTP vs potenl	100
4.2.5	Temps de calcul	100
4.3	Résultats	101
4.4	Bâton-atome	101
4.4.1	CO-He	101
4.4.2	HC ₃ N-He	102
4.5	Bâton-bâton	105
4.5.1	CO-H ₂	105
4.5.2	HC ₃ N-H ₂	107
4.6	Bâton-atome vs bâton-bâton	113
4.7	Des résonances	113
4.8	Synthèse et perspectives	115
4.8.1	Synthèse de mes résultats	115
4.8.2	Perspectives	116

4.1 Introduction

Au cours du chapitre précédent, nous avons vu comment construire une surface de potentiel connue en tout point. Nous nous sommes efforcés d'ajuster tous les systèmes sous une forme compatible avec un code de collisions quantiques très utilisé, le code MOLSCAT. Nous allons dans le présent chapitre mettre à profit ce travail pour en retirer des grandeurs entrant directement dans les modèles astrophysiques, les taux de collision.

Un objectif de ce chapitre est clair et ne suscite guère de questionnement autre que le choix des systèmes, c'est la production de données. On a besoin de taux de collisions pour tel système, on les calcule, voilà les résultats. Même si cela est nécessaire, ce n'est là qu'une partie de l'intérêt de l'étude que nous menons.

	CO	HC ₃ N
1	3.8450	0.3035
2	11.5350	0.9105
3	23.0695	1.8209
5	57.6704	4.5522
10	211.4041	16.6912
20	806.3828	63.7277129
30	1782.6624	141.1027189
50	4862.7415	386.8196309

TAB. 4.1 – Niveaux d'énergie en cm^{-1} en fonction de J (première colonne) pour les deux molécules rencontrées dans ce chapitre. Source : (7).

Plusieurs questions pertinentes sont en effet soulevées par l'étude de plusieurs systèmes. Elles se divisent en deux catégories : les questions « physiques », et les questions méthode / technique.

La question de la détermination du rapport ortho/para H_2 relève bien évidemment de la première catégorie. Quelles sont l'influence de la géométrie du partenaire de collision, de son dipôle et finalement, existe-t-il une ou des molécules idéales, qui exhibent en collision avec H_2 une différence notoire dans les taux entre les deux espèces ? Une autre question est le rapport des taux entre l'hélium et le para- H_2 . Lorsqu'ils n'ont pas de taux pour un système, les astronomes prennent généralement soit une formule *ad hoc*, soit une valeur calculée en appliquant un *scaling* aux taux d'un système cousin, dont on suppose la dynamique de collision assez ressemblante, soit carrément une valeur constante. On fera un *scaling* notamment si pour une molécule, on a des taux avec l'hélium, mais pas de taux avec l'hydrogène : on construit alors ces derniers en appliquant un facteur proche de $\sqrt{2}$, qui rend compte de la différence de masse réduite (voir formule (2.40)). Nous verrons que ce n'est pas forcément avisé.

La seconde catégorie relève moins directement de questions physiques. Il s'agit en fait du calcul et de la précision des taux. Mais les taux étant un rouage du processus de détermination des conditions physico-chimiques dans les milieux moléculaires, il est vital de savoir premièrement si l'on est ou si l'on sera en mesure de les calculer (limitations techniques). Et si c'est le cas, il se pose alors la question de la précision. Quelle est la sensibilité des taux au potentiel d'interaction ? Quelle est la validité des approximations de découplage (CS, IOS) ? Quelle précision peut-on attendre du code de collision employé ? Ensuite, il faut voir que les précisions requises ne sont pas les mêmes suivant les applications. Les calculs tant de surface que de collisions étant chers, quel est le rapport entre l'effort de calcul et la précision obtenue ? Faut-il décupler les temps de calcul pour seulement doubler notre précision ?

C'est cette double problématique qui guidera notre parcours tout au long de ce chapitre.

Dans le chapitre 2, nous introduisons le formalisme de collision, et le calcul des taux. Ce sont à peu de chose près les seuls outils dont nous aurons besoin pour comprendre ce qui est présenté dans le présent chapitre. Le calcul des sections efficaces de collision s'est fait comme nous le disions à l'aide d'un code générique utilisé aux quatre coins du globe, et développé notamment par l'inévitable Sheldon Green, aidé par J. Hutson et d'autres contributeurs encore (90). Ce code se nomme MOLSCAT¹. Nous n'avons pas travaillé sur le code lui-même, pas fait de développement

¹C'est l'abréviation de *molecular scattering*. En français : diffusion moléculaire.

technique. Le code a été utilisé en l'état pour obtenir les résultats présentés ci-dessous.

4.2 Le code de collision

Le code MOLSCAT (90) traite presque tous types de systèmes collisionnels moléculaires d'intérêt astrophysique², du plus simple (bâton-atome) au plus complexe (toupie asymétrique-bâton).

Petite digression historique. Le code tel que nous l'employons n'a pas connu de réactualisation depuis 1994³. Vu la lourdeur des calculs, un gros effort a été fait dans la rédaction du code, afin qu'il soit optimal en temps de calcul (pour un processeur, s'entend). Une version parallélisée du code existe certes depuis peu (117), mais nous n'avons pas eu le temps de la tester et à notre connaissance, aucun résultat de collisions astrophysiques n'a à ce jour été publié avec cette version. En l'état actuel des choses, il reste qu'aucun système non RB n'est traité, autre que le cas le plus simple, bâton-atome.

Du côté du fonctionnement, nous l'avons dit, le code est une boîte noire à laquelle nous n'avons essentiellement pas touché⁴. Une façon de procéder est de donner la routine de potentiel sous une forme compatible (une routine « *potenl* »). Le reste des paramètres est spécifié à l'aide d'un fichier d'entrée (une *namelist*). Dans un premier bloc, on y donne la masse réduite du système, la ou les énergie(s) totale(s) de la collision, éventuellement la base d'ondes partielles (moment angulaire total JTOT, que l'on peut tronquer manuellement pour gagner du temps), les paramètres de l'intégrateur (*vide infra*), et les critères de convergence sur les sections efficaces. Dans un second bloc, on met la base rotationnelle des deux composantes du système, et leurs constantes de rotation. Le dernier bloc permet d'ajuster les paramètres du potentiel, ou de spécifier un potentiel analytique. Voyons donc quels sont les paramètres que nous pouvons ajuster afin d'optimiser les calculs.

4.2.1 Base rotationnelle

Concernant la base rotationnelle, on sait qu'on ne peut pas exciter des états de rotation dont l'énergie dépasse l'énergie totale (sans les énergies intramoléculaires) du système. Par contre, le puits de potentiel est une forme de réservoir qui peut fournir assez d'énergie pour que ces états soient ouverts en régime proche pendant un court laps de temps, et se coupler ainsi aux états réellement ouverts. Ce couplage diminue bien sûr avec l'énergie des états fermés, qui seront de moins en moins accessibles. Quantiquement, il y a aussi toujours la possibilité d'un effet tunnel à travers une barrière de potentiel. Il faut donc en principe inclure un certain nombre d'états fermés dans la base rotationnelle des deux composantes⁵. Pour H₂, la constante de rotation est gigantesque ($B = 60.853 \text{ cm}^{-1}$), et il n'y a pas de couplage entre états de rotation de parité différente (pas de conversion ortho-para par collision), si bien que le couplage entre J différents est pratiquement inexistant (voir par exemple (17)), et il suffira même dans les meilleurs des cas d'inclure un seul état pour étudier les processus élastiques en H₂.

L'augmentation de la base rotationnelle ayant un coût en temps de calcul, on s'appliquera toujours à trouver le nombre adéquat d'états fermés à inclure dans notre base. Généralement, une poignée de tels états suffit, mais il peut y avoir des exceptions. Notons encore que nous ne

²*i. e.* avec comme partenaire de collision un atome ou un bâton

³juste avant le décès de Sheldon Green

⁴A quelques petits détails près. J'ai notamment implémenté le calcul des sections efficaces IOS dans le cas bâton-bâton.

⁵On nommera par convention bJ une base rotationnelle tronquée à l'état J (y compris). On parlera ainsi d'une base $b0$ ou $b2$ pour le para H₂.

sommes jamais forcés d'étudier tous les états ouverts à une énergie, mais même si l'on ne veut étudier que les transitions d'un J initial vers un état inférieur, il faut inclure quelques états au-dessus de ce J . Dans les faits, plus que le nombre d'états fermés que l'on met, c'est l'énergie des niveaux fermés qui compte. A basse énergie totale, les molécules ne sont pas très excitées en rotation, et sont sensibles au potentiel – elles ont le temps de s'orienter favorablement. Le nombre d'états fermés à mettre dans la base est donc corrélé à la profondeur du puits de potentiel. La relation n'est cependant pas une égalité : on n'est heureusement pas tenu de mettre 200 cm^{-1} de canaux fermés si le puits a cette profondeur ($\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$, $\text{HC}_3\text{N}-\text{H}_2$, ...).

4.2.2 Propagateur

La résolution numérique des équations CC se fait en propageant radialement la matrice S (qui contient toute l'information sur la collision, pour rappel) à l'aide d'un propagateur numérique. On est ainsi amené à choisir les valeurs radiales minimale (RMIN) et maximale (RMAX) entre lesquelles l'intégration des équations CC sera faite, de même que le nombre de pas d'intégration (STEPS). RMIN est une valeur de R en-deça du rayon classiquement accessible à l'énergie de collision considérée. RMAX est choisi suffisamment grand pour qu'il n'y ait plus de couplage par le potentiel (typiquement quelques dizaines de bohrs). La valeur de STEPS est liée à une estimation semi-classique de la fonction d'onde asymptotique du niveau ouvert de plus haute énergie cinétique (de plus bas J , donc) : on prend généralement entre 10 et 20 pas par demi-longueur d'onde asymptotique λ^{asympt} . Cela permet d'avoir une description relativement précise du potentiel, même pour le canal le plus critique. La propagation se fait d'un régime fortement couplé ($R = \text{RMIN}$) à un régime découplé, jusqu'à ce que la fonction d'onde se raccorde proprement à la solution asymptotique (sans potentiel, et donc analytique).

Le code MOLSCAT propose toute une gamme de propagateurs que l'on choisit essentiellement en fonction des systèmes (forme du potentiel), de la précision recherchée et du temps de calcul. On peut aussi employer un propagateur à longue portée, et un autre pour le domaine de fort couplage.

Pas d'intégration

A très basse énergie, la longueur d'onde de Broglie du niveau J le plus bas devient très grande. Ainsi, si l'on garde un paramètre STEPS constant, le pas d'intégration explosera près de l'origine. Par définition de STEPS, on a

$$\text{PAS} = \frac{\lambda^{\text{asympt.}}}{2 \text{ STEPS}} = \frac{h/p}{2 \text{ STEPS}} = \frac{\pi \hbar}{\text{STEPS} \sqrt{2\mu E}} \quad (4.1)$$

La grandeur du pas d'intégration est donc en raison inverse de la racine carrée de l'énergie de collision. Mais ce qui est important pour la physique de la collision, c'est la valeur du pas d'intégration. La figure 4.1 montre quel STEPS adopter pour garder un pas d'intégration constant à toutes les énergies. On voit sur cette courbe que les valeurs typiques de STEPS (entre 10 et 20) sont complètement caduques à très basse énergie. Un STEPS de 100 peut se révéler nécessaire pour décrire correctement le potentiel dans ce régime. Le pas à adopter dépend principalement du comportement des coefficients radiaux. Pour des potentiels pas trop anisotropes, comme $\text{CO}-\text{H}_2$, un pas de $0.5 a_0$ peut suffire. Mais pour $\text{HC}_3\text{N}-\text{H}_2$, par exemple, nous avons vu que les coefficients présentent des oscillations radiales, et il faudra donc un pas plus petit pour suivre convenablement ces oscillations.

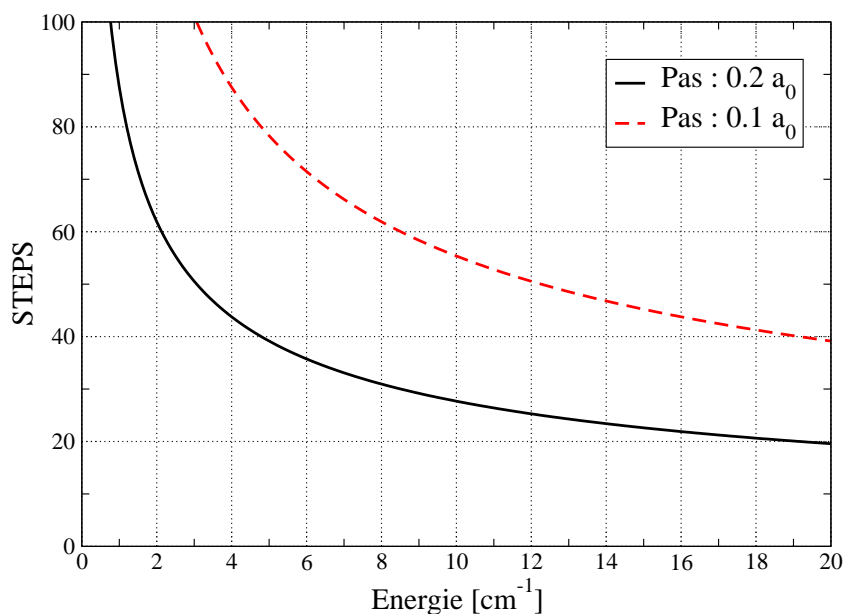


FIG. 4.1 – Valeur de STEPS pour garder un pas d'intégration constant de 0.1 ou 0.2 a_0 . Illustration à basse énergie sur le cas $\text{HC}_3\text{N-H}_2$.

Notons que ce problème de pas d'intégration n'affecte en général que le niveau rotationnel le plus bas. À énergie totale fixée, c'est en effet ce dernier qui possède la plus grande énergie de collision, donc la plus petite longueur d'onde asymptotique. MOLSCAT calculant son pas d'intégration sur ce niveau, il obtient donc le plus petit pas d'intégration possible. Si, comme souvent, nous mettons tous les niveaux ouverts dans la base rotationnelle, le niveau de plus haute énergie de collision sera $J = 0$. Ainsi, ce sera seulement à basse énergie **totale** que le problème se présentera.

4.2.3 Critère de convergence

Le code possède des critères de convergence par défaut. Il incrémente le moment angulaire total JTOT jusqu'à ce que les sections efficaces soient convergées. On peut bien entendu modifier ces valeurs et imposer nous-mêmes les critères de convergence, en donnant un ϵ pour les sections élastiques, un autre pour les sections inélastiques, et un nombre de canaux N. Alors si les sections varient de moins que leur ϵ lors de N incrémentations de JTOT, elles sont considérées comme convergées.

Une autre façon de procéder est d'imposer à la main le JTOT maximal. Une méthode pour l'estimer est par la méthode que nous présentons dans l'étude des résonances (section 4.7). On détermine par une approche de capture isotrope (59) le moment orbital l maximum tel qu'il n'y a plus de capture. On trouve généralement un l entre 10 et 15. Cette valeur sous-estime la vraie valeur, car le potentiel total est plus profond que le potentiel isotrope. En prenant donc un l légèrement plus grand que celui trouvé par cette méthode, et en additionnant cette valeur au J de rotation maximum de la base, on obtient notre JTOT maximum.

4.2.4 Potentiel : VRTP vs potenl

Nous avons déjà amplement parlé de la façon de rendre des potentiels compatibles avec MOLSCAT. C'est la démarche la plus appropriée, mais pas toujours réalisable. La routine calculant les coefficients du potentiel se nomme *potenl*⁶. Une autre façon de procéder si l'on a pas pu ajuster le potentiel sous une forme compatible avec le code est d'employer le mécanisme VRTP. Que fait ce dernier ? On lui donne une routine de potentiel, un nombre de points de quadrature (n_Q), et quelques paramètres de contrôle. D'une façon ou d'une autre, pour faire un calcul de collision (sans approximation « brutale » tel que l'IOS, du moins), il faut avoir les éléments de matrice du potentiel sur les fonctions propres de rotation du système. Par construction, on a

$$v_p(R) = \int_{\Omega} d\mu(\omega) V(R, \omega) P_p(\omega) \quad (4.2)$$

VRTP évalue cette intégrale au moyen de quadratures de Gauß. A chaque pas d'intégration, il calcule cette intégrale en n_Q angles ω_i , qui sont les racines des polynômes orthogonaux (Legendre) sur le volume d'intégration. Finalement, le mécanisme VRTP fait donc ce que nous avons toujours fait (calcul des coefficients par intégration), mais sans la lisibilité que nous avons sur la précision de cette évaluation.

Dans leur article sur CO-H₂ (17), Antonova *et al.* critiquent le gaspillage de temps de la routine VRTP de MOLSCAT, qui évalue à chaque pas d'intégration le potentiel pour le même jeu d'angles. Ils ont donc optimisé cette routine pour éviter les redondances, et gagnent ainsi un facteur 100 dans les temps de calculs. De notre côté, le gros du travail est l'ajustement des potentiels sous forme compatible *potenl*. Mais une fois cela mis en place, MOLSCAT ne perd pratiquement pas de temps à l'évaluation du potentiel (en tout cas quand les coefficients sont sous la forme de *splines*), et il est douteux qu'on puisse gagner beaucoup de temps en employant VRTP plutôt que *potenl*. Ceci dit, Antonova ne donne hélas pas de temps absolu (seulement des rapports), et ne se compare pas avec *potenl*.

4.2.5 Temps de calcul

C'est LE paramètre-clé qui contraint tout le reste. Pour rappel, à cause des opérations de diagonalisation et de la propagation de la matrice S, les temps de calcul sont environ en N^3 , où N est le nombre d'états couplés. Le but n'est pas de faire un résumé complet sur l'influence des différents paramètres sur les temps de calcul, mais la remarque suivante est pertinente, puisqu'elle concerne les calculs exposés plus bas. Pour un rotateur linéaire, le nombre d'états ouverts J_{\max} à une énergie E vaut environ $\sqrt{E/B_{\text{rot}}}$. Cela signifie qu'à énergie totale égale, le rapport des temps de calcul pour deux molécules linéaires M_1 et M_2 est de l'ordre de $(B_{M_2}/B_{M_1})^{3/2}$. Entre CO et HC₃N, ce rapport vaut environ 45. Et empiriquement, on constate qu'à 20 cm⁻¹ d'énergie totale, pour des collisions avec du para H₂ (base b2), le rapport des temps de calcul est d'environ 50. Pour des rotateurs non linéaires, les formules sont un peu plus compliquées, mais ce petit calcul approximé donne quand même une assez bonne idée des temps de calculs, si on les connaît pour un système du même type. Ceci, même si dans la pratique, c'est le nombre d'états qu'on met dans la base, et pas le nombre d'états ouverts – les deux sont généralement assez proches – qui compte.

⁶Pour explication du titre de la section.

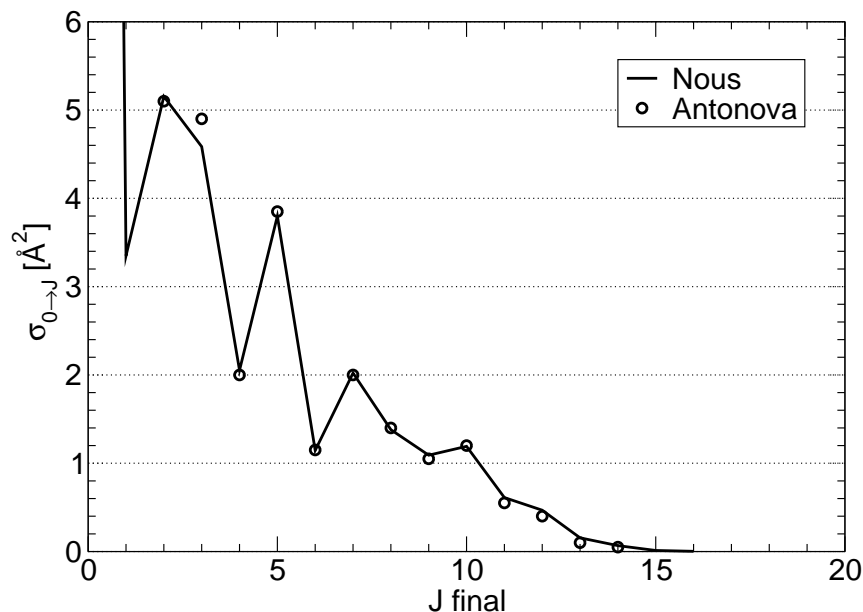


FIG. 4.2 – CO-He : comparaison des sections efficaces de collision obtenues avec le potentiel SAPT de (78), à 583 cm^{-1} d'énergie totale. Les sections de 0 vers J sont représentées. (cf. (16) pour les résultats d'Antonova *et al.*)

4.3 Résultats

Cette introduction à la méthode de calcul faite, nous pouvons maintenant en venir au coeur du sujet, les résultats. Comme dans le chapitre précédent, on classe les systèmes par types. Quatre systèmes sont traités : CO et HC_3N en collision avec He et H_2 . Certains systèmes ont servi uniquement ou partiellement à valider toute notre démarche. Pour le reste, les taux présentés ici sont soit une réactualisation au moyen d'une nouvelle surface ou méthode de calcul de collision, soit carrément les premiers jamais calculés.

4.4 Bâton-atome

4.4.1 CO-He

Etudié dans un but de validation, ce système n'a pas fait l'objet de beaucoup de calculs. Il s'agissait essentiellement de nous assurer que l'interface entre le potentiel et le code de collision se faisait bien, et que nous étions capables de maîtriser ce dernier, en commençant par reproduire des résultats déjà existants. Nous avons donc mené des calculs à 583 cm^{-1} d'énergie totale, comme Antonova *et al.*(16). La figure 4.2 compare nos résultats aux leurs. L'accord est presque parfait, et suffit pour nous assurer que toute la démarche d'interface entre potentiel et code de collision est maîtrisée, au moins pour ce type de système. On peut donc s'attaquer à HC_3N -He en toute confiance.

D'un point de vue physique, ce système est intéressant notamment parce qu'il présente une forte alternance des sections d'abord au profit de ΔJ pair, puis s'inversant en faveur des impairs. C'est même le système d'intérêt astrophysique le plus simple présentant cette propriété. Cette

alternance s'explique par le très faible dipôle de CO, qui rend le potentiel presque pair en θ (voir coupe 3.3). Ainsi, on retrouve presque dans les sections une règle de sélection quadrupolaire comme on la connaît sur les homonucléaires (H_2 , par exemple). Nous reviendrons sur ce phénomène en 4.4.2.

Notons finalement que ce système est l'un de ceux pour lesquels il y a plusieurs résultats théoriques et expérimentaux, et où l'accord est maintenant presque parfait (voir (134) et la bibliographie associée pour une revue des accords expérience-théorie sur ce système.)

4.4.2 HC_3N -He

Le cyanoacétylène est une molécule linéaire très longue, avec des atomes lourds. Elle a donc une constante de rotation minuscule (voir table 3.1). Cela veut dire qu'elle a une densité d'états rotationnels très grande. A une énergie donnée, il y a environ quatre fois plus d'états ouverts pour HC_3N que pour CO, selon la formule vue dans la section 4.2.5. Si cela peut être une chance pour les observateurs – plus de raies observables –, cela représente par contre un gros obstacle du point de vue du calcul de collision puisque, pour rappel, les temps de calcul explosent à peu près comme le cube du nombre d'états couplés.

Les calculs sont donc lourds, et nous n'avons pas mis énormément d'effort sur ce système, pour nous concentrer plus à fond sur H_2 . Cependant, cette étude nous a permis de mettre au point des techniques transposables ensuite à l'hydrogène moléculaire. Ceci, tant du point de vue de l'ajustement du potentiel (chapitre 3) que de celui des collisions.

Pour ce système, les seuls taux de collision utilisés par les astronomes sont ceux de Green et Chapman (73). Ils furent obtenus par un calcul quasi-classique, un peu dans le goût de ce que nous avons présenté au chapitre 2. Ils y donnaient tous les taux d'état à état jusqu'à $J = 23$, et une température maximale de 80 K. L'intérêt de ces taux réside surtout dans le fait que c'est la référence employée pour calculer les taux de collision avec H_2 , en les multipliant simplement tous par un facteur proche de $\sqrt{2}$ (1.4 pour Hunt *et al.*(88)), qui rend simplement compte de la différence de masse réduite entre les deux systèmes (formule 2.40).

De notre côté, la comparaison entre les deux systèmes s'avèrera très instructive, et nous verrons que le rapport des taux n'est pas nourri exclusivement par la différence de masse. D'autres résultats que nous exposerons sur l'hélium se retrouveront étonnamment sur l'hydrogène.

Les calculs de collision ont été faits à des énergies totales se situant entre 0 et 150 cm^{-1} , avec une grille d'énergies fine de 0.1 cm^{-1} jusqu'à 25 cm^{-1} . Entre 25 et 150 cm^{-1} , quelques points CC ont été calculés pour pouvoir obtenir des taux en incluant en partie la queue de la distribution de Boltzmann. A très basse énergie, le paramètre STEPS a dû être mis à 100 (voir figure 4.1). Il a ensuite été progressivement descendu, pour ne plus valoir que 25 à 30 cm^{-1} . La base rotationnelle a été choisie en sorte qu'en tout cas 50 cm^{-1} de canaux fermés soient inclus jusqu'à 30 cm^{-1} (base b25), et environ 30 cm^{-1} ensuite.

Une petite étude a été menée sur l'importance de la précision du potentiel. Des calculs complémentaires ont été faits avec l'ajustement à 20 termes du potentiel, afin de voir quelle influence cela aurait sur la description des résonances, notamment. En premier lieu, il est intéressant de noter qu'au niveau des temps de calculs, aucune différence significative (plus de 10%) n'a été constatée entre les deux potentiels. La figure 4.3 compare pour deux sections la structure de résonances avec les deux potentiels. Comme on pouvait s'y attendre, de toutes petites différences apparaissent à très basse énergie, mais pour le reste, c'est vraiment ressemblant. Même les ré-

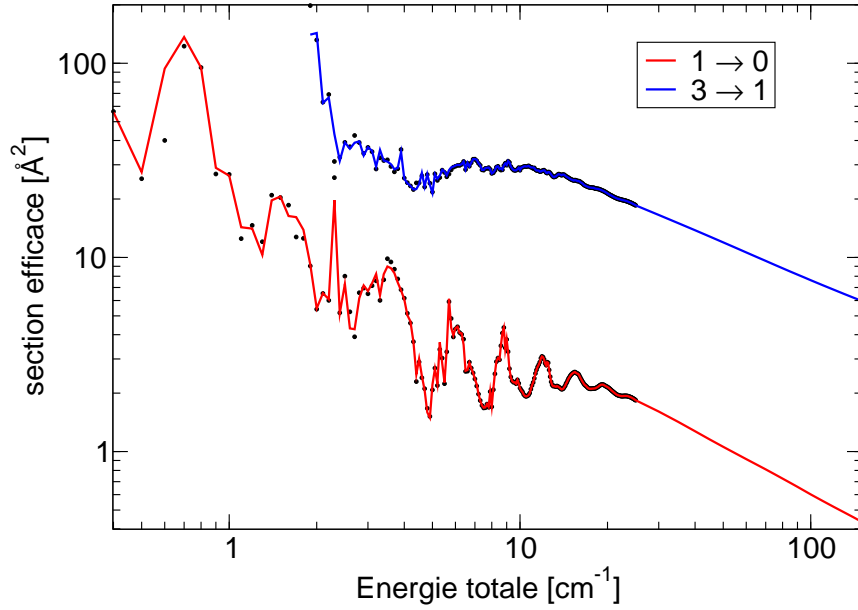


FIG. 4.3 – $\text{HC}_3\text{N-He}$: comparaison de deux sections, obtenues avec les ajustements à 20 (points) et 35 termes (ligne continue) du potentiel.

sonances sont bien captées par le potentiel à 20 termes. Ce dernier aurait donc pu suffire pour mener tous ces calculs, même si nous les avons finalement faits avec celui à 35 termes. Il est tout de même intéressant de constater la très faible influence de l'ajustement en la circonstance. Cela nous rassure aussi quant au caractère physique, et pas artificiel des résonances observées. Nous verrons par contre, sur CO-H_2 , que lorsque la stratégie d'ajustement/interpolation est changée, la différence se fait sentir beaucoup plus clairement. Par ailleurs, c'est volontairement que j'ai représenté une section avec $\Delta J = 1$ et une avec $\Delta J = 2$. Cette dernière est presque un ordre de grandeur plus grande. C'est un phénomène général dans toutes les sections, et il se retrouvera inéluctablement dans les taux de collision.

Avec notre grille d'énergie, nous pouvons calculer des taux jusqu'à une trentaine de kelvins, et jusqu'à $J \simeq 10$ avec une précision de l'ordre de 20%. Au-delà, l'ordre de grandeur des taux reste bon, mais on ne peut prétendre être très précis quand les résonances ne sont presque pas décrites et qu'il nous manque la queue de la distribution.

La figure 4.4 compare, à basse température, nos résultats à ceux de Green. Si l'ordre de grandeur des taux de Green est étonnamment bon au vu de la méthode et de l'ancienneté du calcul, un fait est frappant, que n'avait pas (et ne pouvait pas avoir) Green : il y a une nette préférence pour les taux avec un ΔJ pair. Cela provient du phénomène d'interférences dont nous parlons ci-dessous (4.4.2), et qui s'explique en regardant les coupes de potentiel du chapitre 3 : le potentiel est presque pair en θ . Cela se traduisait aussi par la nette dominance des termes respectant cette parité dans le développement angulaire du potentiel, qui induisent des transitions rotationnelles avec ΔJ pair (voir section 2.3.2).

Notons dès à présent que le potentiel $\text{HC}_3\text{N-para H}_2$ étant très ressemblant topologiquement à celui avec l'hélium, on s'attend déjà à ce que les taux avec le para- H_2 aient le même comportement qu'avec l'hélium. D'autres résultats sur l'hélium seront encore donnés, lors de la

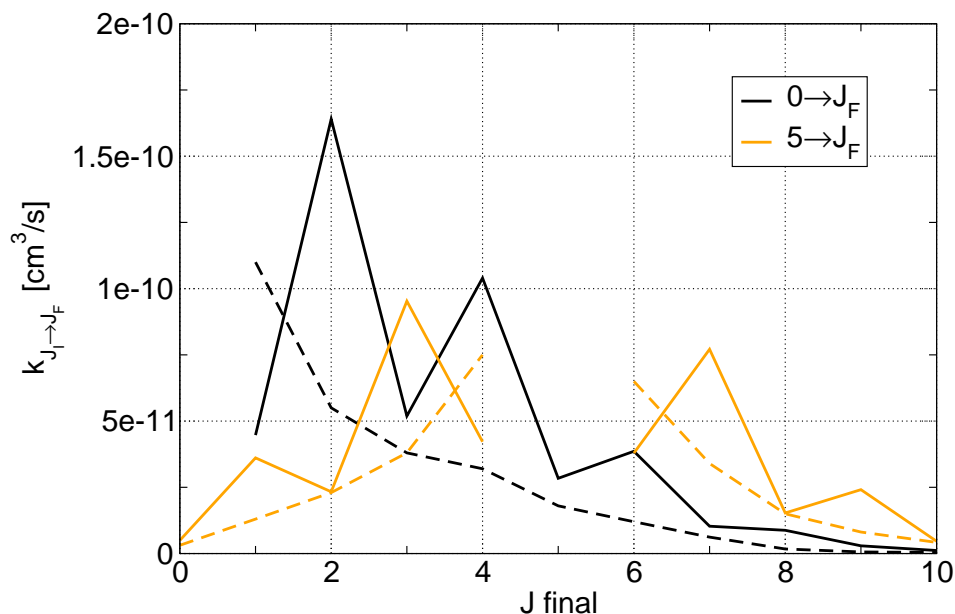


FIG. 4.4 – Taux de collision HC₃N-He à 10K. Deux états initiaux sont considérés. Les trait pleins sont nos résultats, les tirets ceux de Green (73).

comparaison avec H₂.

Interférences

Nous avons déjà rencontré et rencontrerons encore sur différents systèmes une alternance des taux en fonction de la parité de ΔJ . Cela peut être compris comme un phénomène d'interférences. Dans une approche semi-classique de la collision, McCurdy et Miller le montrent clairement ((118), équation (2.7) et suite du paragraphe). Dans le cas homonucléaire, le potentiel est pair en θ , et ils retrouvent que les éléments de la matrice S sont nuls pour ΔJ impair, et par voie de conséquence, les taux aussi.

Dans un cas non homonucléaire, le potentiel n'est jamais exactement pair en θ . Semi-classiquement, les zéros des éléments de la matrice S ne sont donc plus rencontrés pour des valeurs entières de ΔJ . Cependant, si le potentiel est presque pair, ces valeurs restent proches des nombres pairs, et l'alternance subsiste au profit des ΔJ pairs. Si l'on regarde la formule (2.13) de (118) et qu'on considère J comme une variable réelle et non plus entière, on peut comprendre cela comme une interférence destructive provenant de la parité du potentiel. C'est un phénomène tout à fait comparable à l'expérience des fentes de Young, puisque ce sont effectivement deux termes avec une phase différente qui interfèrent ici.

Le fait qu'il y ait inversion de la règle de sélection passé un certain ΔJ trouve son origine dans la légère non symétrie du potentiel. Le rapport de force entre termes pairs et impairs a tendance à se tasser lorsque l'on augmente le degré p des polynômes de Legendre dans l'expression (3.5). Et dans leur article, McCurdy et Miller montrent empiriquement sur un potentiel à deux termes que si l'on augmente le terme asymétrique, on retrouve cette inversion de l'alternance. Ils parviennent même à le quantifier. Lorsque le potentiel comporte plus de deux termes, c'est un peu plus compliqué. Mais en première approximation, on peut considérer que les transitions de

surface <i>ab initio</i>	F01 =	W-JS98 \neq	W-JS05
paramètres de l'ajustement	F01 \neq	W-JS98 =	W-JS05
grille d'énergie	F01 \neq	W-JS98 \simeq	W-JS05

TAB. 4.2 – CO-H₂ : résumé des trois aspects du calcul pour nos calculs sur la nouvelle surface (W-JS05), nos calculs sur l'ancienne surface (W-JS98), et les calculs de Flower sur l'ancienne surface (F01).

ΔJ sont induites par le coefficient du potentiel avec $p = \Delta J$ (Born premier ordre). Cela explique aussi pourquoi l'inversion se passe plus tôt (en fonction de J) pour CO que pour HC₃N.

4.5 Bâton-bâton

Commençons, pour la clarté du discours, par adopter une convention que nous conserverons tout au long de cette section. J_1 désignera toujours le moment cinétique de rotation de la cible et J_2 , celui du partenaire (ici, H₂).

4.5.1 CO-H₂

L'essentiel des résultats sur ce système a fait l'objet d'une publication dans la revue *Astronomy and Astrophysics*, publication qui se trouve dans ce manuscrit (annexe E.4.1). Ainsi, nous ne reviendrons pas sur tous les points techniques de cet article.

Ceci dit, quelques éléments d'intérêt qui n'ont été traités que succinctement dans ledit article méritent un développement plus approfondi ici. Notamment, quels sont les enseignements que nous avons retirés de l'étude de ce système ? Quelles sont les questions posées au début de ce chapitre auxquelles nous pouvons apporter des éléments de réponse ?

De quels outils disposons-nous pour mener cette étude ? Une surface de potentiel de Janowski et Szalewicz (91), un article de Flower calculant des taux sur cette surface (63), et une nouvelle surface de potentiel (92), que nos collègues Polonais nous ont fort aimablement transmise avant de la publier (ce qui leur vaut d'être co-auteurs de notre article). Nous avons donc pu faire des calculs avec les deux surfaces, et tester les effets de trois aspects du calcul : La surface *ab initio*, l'ajustement de la surface, et la grille d'énergie (description des résonances). La table 4.2 synthétise cela.

Pour rappel, Flower employait pour représenter le potentiel autant de termes angulaires qu'il avait de points par distance. Il faisait donc ce que nous nommons interpolation, et pas un ajustement. Par ailleurs, sa grille d'énergie était moins fine que la nôtre (environ 1 cm⁻¹ pour lui, contre 0.2 pour nous). Le code utilisé par Flower était par contre identique (MOLSCAT), si bien que nous n'avons pas pu tester l'influence du code dans les résultats obtenus.

Une chose qui ne figure pas dans notre article est que nous avons mené des tests en remplaçant quelques termes de l'ancien potentiel par les termes équivalents du nouveau potentiel, afin de voir si l'on pouvait espérer « faire du neuf avec du vieux », c'est-à-dire se contenter de corriger les quelques termes les plus importants d'un potentiel pour obtenir des résultats collisionnels suffisamment proches d'un bon potentiel. Si c'était le cas, ce serait un gain énorme puisque quelques dizaines de points *ab initio* suffisent généralement à contraindre une poignée de termes dans un potentiel (cf. ce que nous avons fait pour H₂ dans le cas HC₃N-H₂). Clarifions en

quelques équations ce qu'est cette potentielle correction. On a deux surfaces, V_N et V_O . Chacune est ajustée, et on a

$$V_N = \sum_n C_n^N t_n$$

$$V_O = \sum_{n'} C_{n'}^O t_{n'}$$

Ce que l'on cherche à savoir, c'est si d'un point de vue collisionnel, la différence entre les deux potentiels est à basse anisotropie, c'est-à-dire si $V_N - V_O$ peut être bien approximé par $\sum_{n \leq n_c} (c_n^N - c_n^O) t_n$, avec n_c petit. Ainsi on aurait $V_N \simeq c_0^O t_0 + c_1^O t_1 + \dots + c_{n_c+1}^O t_{n_c+1} + \dots$. Il suffirait de remplacer quelques coefficients dans l'ancien potentiel pour obtenir un comportement collisionnel proche de celui du nouveau potentiel.

Nous avons fait des tests avec deux corrections : une isotrope, où seul le terme isotrope (000) était remplacé et une autre, où les quatre principaux termes étaient remplacés (isotrope (000), dipôle-monopôle (101), quadrupôle-monopôle (202) et quadrupôle-quadrupôle (224)).

Hélas, aucune des deux corrections que nous avons appliquées ne donne des résultats satisfaisants, dans le sens où les sections ainsi calculées ne se trouvaient généralement pas entre les valeurs W-JS98 et W-JS05. La correction progressive de termes converge très lentement, et de façon oscillante vers les bonnes valeurs. Cela reflète le fait que la différence entre les potentiels n'est en tout cas pas isotrope, et pas réduite à une dépendance à quatre termes non plus. Dans de tels cas, il n'est donc pas possible d'obtenir des résultats convenables par une substitution de quelques termes ; un recalcul du potentiel s'impose. La difficulté étant dès lors de savoir quand est-ce que l'erreur d'un potentiel peut être ajustée sur une base de quelques termes. Ce n'est pas évident *a priori*. Flower avait mené des tests similaires en corrigeant son terme isotrope du facteur 0.93 proposé par Gottfried et McBane (69) pour la surface totale, et il trouvait des taux différant de moins de 6% des taux originaux. C'est ce qui l'avait poussé à employer le potentiel non corrigé du facteur 0.93. Ce peu de changement provient du fait que le facteur 0.93 incriminé était justement déduit du terme isotrope du potentiel, qui n'induit pas de couplage rotationnel.

Un autre point de méthode est discuté dans notre article : celui de la validité des approximations de découplage. Là où nous les avons employés, c'est-à-dire au minimum 100 cm^{-1} au-dessus du seuil de transition le plus haut, les calculs CS sont en bon accord avec les quelques points CC que nous avons à ces énergies. L'erreur ne dépasse jamais 10%, mais est plus typiquement de 5%. En-dessous de ces énergies, le CS perd de sa précision, mais n'est jamais complètement faux. Le qualitatif reste bon, à un facteur 2 près. Par contre, on ne peut bien sûr pas espérer décrire les résonances avec cette approximation. Les quelques calculs IOS que nous avons faits en complément pour ce système étaient peu encourageants, avec encore 30% d'erreur environ, à 300 cm^{-1} d'énergie totale. A basse énergie, l'IOS est complètement faux, puisque les sections d'excitation explosent au seuil, quand elle devraient tomber à zéro. Ce n'est là pas vraiment une découverte, mais plutôt une confirmation : l'IOS ne donnera jamais une précision satisfaisante, en tout cas tant que l'énergie totale reste de l'ordre des seuils de transitions rotationnelles. On peut résumer cette analyse en disant que le CS induit à haute énergie des erreurs d'une magnitude comparable à celles causées par les imprécisions de la surface.

Finalement, la table 1 de notre article donne (ou rappelle) les valeurs d'une quinzaine de taux (à 30 K) pour les trois calculs. Elle montre que les trois aspects du calcul de collision ont un rôle important dans les résultats finaux. Cependant, aucune tendance générale n'est observée, et l'on ne peut pas discriminer entre les trois effets. De plus, c'est le cas à toutes les températures,

pas seulement à 30 K. C'est là un résultat important en soi, puisqu'il nous dit que pour obtenir des taux précis à quelques pourcents, il faut donc réunir les trois conditions : précision du calcul *ab initio*, maîtrise de l'ajustement à une précision correspondante, et description détaillée de la structure résonante des sections efficaces. Cela nous confirme aussi qu'il ne sert à rien de faire un calcul de collision hyper-détaillé en énergie si l'on sait que le potentiel n'est pas précis. En ceci, les calculs menés par Flower étaient un excellent compromis pour atteindre une précision finale de 20 %, typiquement.

Notons encore que dans l'article nous donnons les taux de collision jusqu'à $J_1 = 5$ et $T = 70$ K sous forme d'ajustement, en « Online Material ».

4.5.2 HC₃N-H₂

Pour ce système, jamais aucun calcul de collision n'avait été entrepris, pas plus quantique que classique. Il y a donc une réelle demande de la communauté astronome pour avoir des taux de collision. C'est une des raisons pour lesquelles nous avons mis beaucoup d'effort dans ce système et qu'il occupe une place prépondérante dans ce chapitre. Jusqu'à présent, les taux employés par les astronomes sont généralement ceux de Green et Chapman (73) avec l'hélium, multiplié par le facteur $\sqrt{2}$.

Après avoir surmonté la première difficulté mentionnée par Green, l'ajustement du potentiel en harmoniques sphériques (section 3.7.2), le calcul de collision quantique se présente comme un autre écueil. Les calculs avec l'hélium l'ont suggéré, mais avec l'hydrogène, c'est encore bien pire, puisque ce dernier a des états de rotation et risque donc de multiplier significativement le nombre d'états couplés.

En conséquence, il y a dès le départ un gros travail d'optimisation de base rotationnelle à effectuer. Si l'on devine à peu près par l'étude de l'hélium ce que doit être la base d'HC₃N, celle de H₂ est une question capitale : vu les temps de calcul typiques pour l'hélium (1h30 pour une énergie sur pentium 4 ou équivalent, à 30 cm⁻¹ d'énergie totale) et la nécessité d'une grille d'énergie très fine pour décrire les résonances, l'inclusion de $J_2 = 2$ dans la base de H₂ rendrait les calculs lourds au point d'atteindre les limites actuelles des calculateurs en terme de mémoire (plusieurs gigaoctets), et chaque point pourrait prendre plusieurs jours (empiriquement, il y a un facteur cent, environ, entre les deux bases)... Prohibitif ! Voilà donc une première chose que nous sommes attelés à tester.

Le résultat de ces tests fut plus qu'encourageant, mais avec un revers de médaille. En effet, là où nous avons réussi à mener à terme des calculs avec une base b2 (en-dessous de 30 cm⁻¹), l'inclusion de $J_2 = 2$ ne change rien aux sections efficaces, à cinq chiffres significatifs près ! Même les résonances ne sont pas affectées par l'inclusion de cet état. C'était une bonne nouvelle : les calculs purent ainsi être entrepris. En contrepartie, on voit aussi affleurer le fait que la rotation de H₂ ne joue pas un grand rôle dans les résultats obtenus. Mais ne nous avançons pas.

Les paramètres d'intégration et de base ont été retestés, et nous avons finalement pris les mêmes que pour HC₃N-He. Une fois ces travaux de réglages effectués, nous avons pu nous lancer dans la production. Calcul de sections efficaces en CC jusqu'à atteindre les limites de raison des temps de calculs (quelques heures par énergie), puis ajout de points CS et finalement IOS à plus haute énergie.

Un premier jet de calculs allait jusqu'à 30 cm⁻¹ d'énergie totale en CC avec une grille de 0.1 cm⁻¹, pour le para H₂, et se trouvait complété par des points CS entre 30 et 120 cm⁻¹, et IOS jusqu'à 300 cm⁻¹. Cela nous permettait de calculer des taux préliminaires à basse température jusqu'à $J_1 = 6 - 7$ avec une précision décente. Pour l'ortho-H₂, les calculs sont déjà lourds,

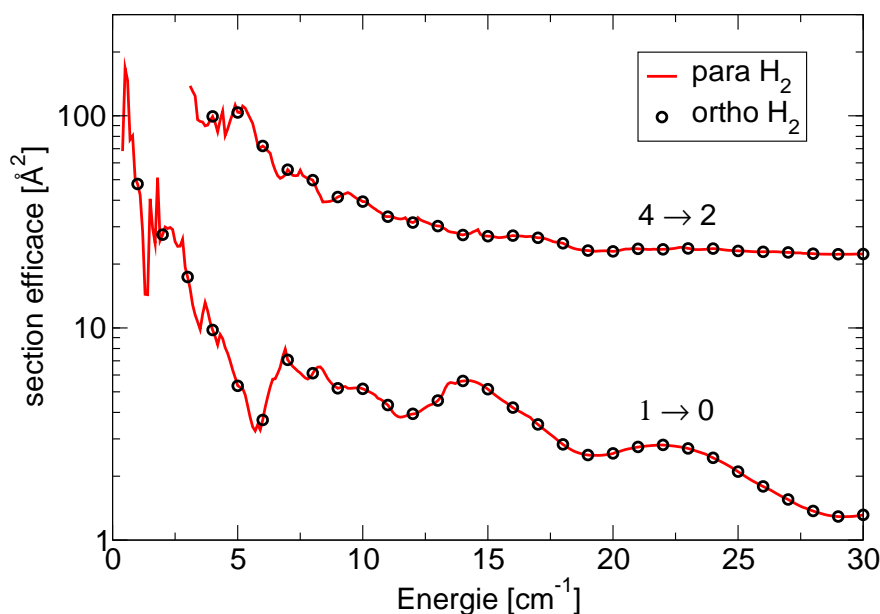


FIG. 4.5 – HC₃N-H₂ : comparaison de deux sections obtenues en collision avec H₂ para ($J_2 = 0$) ou ortho ($J_2 = 1$).

même à basse énergie (de l'ordre de quelques heures par énergie à quelques cm⁻¹). Ayant prévu initialement la même grille d'énergie que pour le para H₂, nous avons assez vite pris la résolution de réduire drastiquement cette grille afin de pouvoir calculer tout de même des taux, mais avec une précision d'abord moindre, de l'ordre de 20-30%. Ceci dit, cette mesure n'eut finalement pas d'effet sur la précision des taux. Et pour cause ! Les premiers résultats tombant, on constatait qu'à toutes les énergies, les sections efficaces avec le para ou l'ortho H₂ différaient de moins d'un pourcent, même dans les domaines de résonances. C'est ce que montre la figure 4.5. Les quelques calculs venant ensuite à plus haute énergie ne firent que confirmer cette absence totale de différence. Ainsi, au vu de la précision recherchée dans nos taux (quelques pourcents, au mieux), on peut dire qu'il n'y a aucune différence entre ortho et para, et on pourra se contenter de calculer les taux avec le para H₂. Le peu d'influence de $J_2 = 2$ dans la base para H₂ était donc bel et bien annonciateur de ce constat. Déception, donc, au niveau de l'espoir initial que nous placions dans ce système concernant le rapport ortho/para de H₂. Mais nous allons voir que ce système recèle d'autres richesses.

Le bon côté des choses dans la quasi-indépendance des taux en la rotation de H₂ est que nous obtenons tous les taux avec une base $J_2 = 0$ seulement, ce qui rend les calculs « humainement » réalisables jusqu'à quelques dizaines de cm⁻¹ quand, on l'a vu, ils sont déjà excessivement lourds juste pour $J_2 = 1$. Afin d'obtenir des taux plus hauts en J_1 et en température, nous avons poussé les calculs détaillés CC jusqu'à 60 cm⁻¹, avec une grille de 0.2 cm⁻¹. Cela nous permet de décrire finement la majorité des résonances, même pour $J_1 = 15$ (qui s'ouvre à ~ 32 cm⁻¹). Les premiers calculs en CS présentant une assez grande erreur (jusqu'à 50% à 30 cm⁻¹ au-dessus du seuil), nous avons, dans l'optique d'une publication, encore poussé le CC jusqu'à 110 cm⁻¹. Sur notre meilleur ordinateur, ce calcul mono-énergétique a pris tout de même plus de quinze heures. De 40 à 200 cm⁻¹, des calculs CS ont été menés par pas de 10 cm⁻¹. Finalement, des calculs IOS, pas chers, ont été faits entre 40 et 800 cm⁻¹, avec un pas de 5 (40-220), 10 (220-500), puis 100

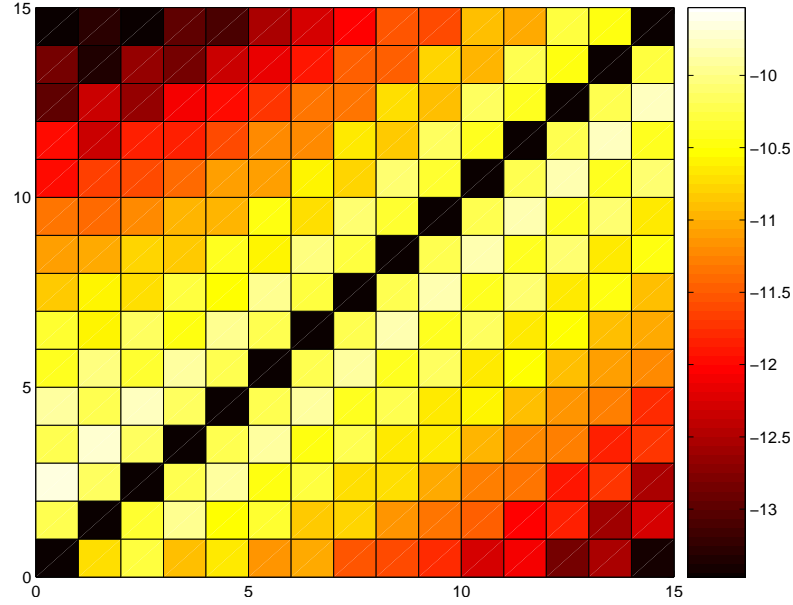


FIG. 4.6 – Représentation en damier des taux de collision HC_3N -para H_2 à 10 K. Le logarithme des taux (en cm^3/s) est représenté par un code de couleur. Les taux élastiques ont été mis artificiellement à une valeur quasi-nulle. L'état initial est en abscisse, le final en ordonnée. Les taux de $J = 0$ jusqu'à 14 sont donnés.

(500-800) cm^{-1} . Les deux approximations, CS et IOS sont de qualité à peu près égale (le CS est très légèrement meilleur en moyenne), mais ne donnent pas de très bons résultats, avec des erreurs se montant à 50% une trentaine de cm^{-1} au-dessus du seuil, et un peu moins plus loin du seuil. A 110 cm^{-1} d'énergie totale, la différence maximale entre CC et CS est de 25% environ, ce qui est encore non négligeable. Pour calculer les taux, la hiérarchie est d'abord CC, puis CS, puis IOS. Avec cette grille d'énergie, nous pouvons calculer avec une très bonne précision des taux pour $J_1 \leq 15$ et une température de 40 K environ. La précision d'un taux à 40 K avec $J = 15$ se situe certainement aux environs de 10 %. L'extension à 100 K est cependant permise, avec une perte de précision de quelques pourcents à cause du poids supérieur dans le calcul du taux d'un domaine d'énergie où les éventuelles résonances de forme résiduelles (au-delà de 60 cm^{-1}) ne sont pas décrites.

La figure 4.6 illustre sous forme de matrice les taux à basse température. Notons que les taux à plus haute température (< 100 K) ont la même allure, à ceci près que le contraste ΔJ pair/impair s'accroît légèrement lorsque la température augmente⁷. La chose la plus frappante sur ce diagramme est justement cette alternance, caractérisée par une différence d'un facteur 2 à 5 en faveur des ΔJ pairs (un ΔJ constant correspond à une sous- ou sur-antidiagonale). A partir d'un certain ΔJ (ici 9-10), l'alternance s'inverse au profit des impairs, effet qui était prédit et expliqué dans (118). On obtient donc un résultat très similaire à ce que nous observions avec l'hélium. Ceci n'est nullement surprenant au vu de l'indépendance de ces taux en l'état de rotation du partenaire de collision. Nous reviendrons à la comparaison avec l'hélium dans une section postérieure.

⁷A haute énergie, les détails du potentiel sont moins importants, si bien que le potentiel est presque pair, en première approximation.

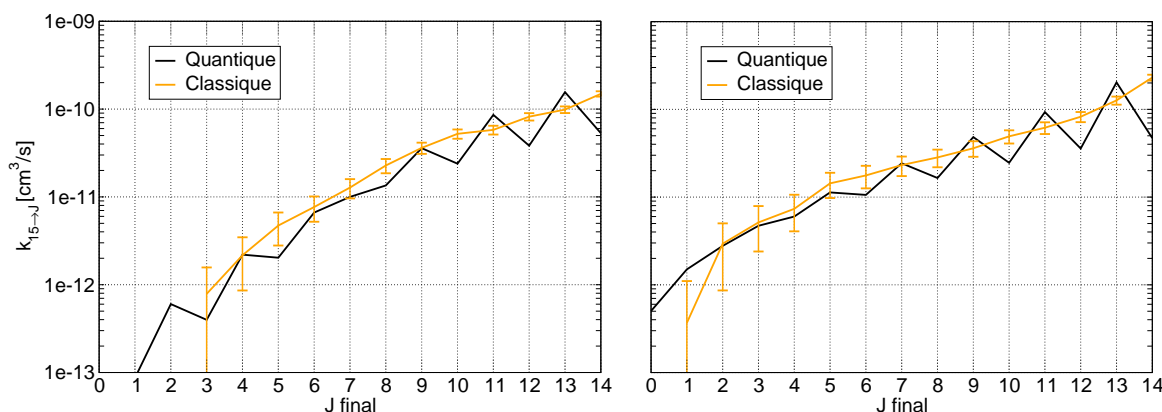


FIG. 4.7 – Taux de désexcitation à partir de $J = 15$, à 10 (gauche) et 100 K (droite). Les taux classiques sont comparés aux taux quantiques.

Taux classiques

Les calculs de taux à haute température (au-delà de 100 K, environ) ou pour des grands J sont pour l'heure impossible à mener à terme en CC. Le CS n'est qu'un facteur 3 ou 4 plus rapide, et l'IOS n'est suffisamment précis que très loin du seuil de transition. Cependant, on observe le cyanoacétylène jusqu'à $J \simeq 50$, et/ou dans des milieux dépassant les 100 K (131),(19). Il y a donc un réel besoin de taux de collision dans ces cas aussi.

Deux possibilités s'offrent à nous si nous souhaitons compléter nos taux : 1. les calculs classiques. Ils contiennent la physique qu'on y met, et présentent l'avantage d'être d'autant meilleurs que J augmente, et sont *a priori* d'une précision quasi-constante avec la température. Il suffit donc de connaître cette dernière à basse température pour savoir quelle confiance attribuer aux résultats à toute température ; 2. employer des techniques d'extrapolation en J et en température. L'inconvénient majeur des extrapolations est qu'elles ne sont pas forcément très physiques, et ne présentent donc aucune garantie d'être justes là où on n'a pas de moyen de le vérifier. D'où l'ordre dans lequel nous avons entrepris ces deux démarches. Les taux classiques auront ainsi non seulement un intérêt *en se*, mais ils pourront servir à calibrer les extrapolations. Il est à noter que bien que j'aie collaboré activement à ce travail et qu'il ait sa place dans ce manuscrit, son principal auteur est Alexandre Faure.

Côté méthode, c'est le MCQCT présenté au chapitre 2 qui est employé. A chaque température, 10 000 trajectoires sont calculées, qui donnent une statistique de qualité pour les plus grands taux (voir barres d'erreurs sur les figures à venir). Par contre, les taux en-dessous de 10^{-12} cm³/s ne veulent pas dire grand chose, du fait d'une trop faible statistique. Pour donner une idée des temps de calcul, chaque trajectoire prend environ 0.1 seconde (sur pentium 4 ou équivalent). Un jeu de 10 000 trajectoires prend ainsi une vingtaine de minutes. Notons que ce travail présente l'originalité d'être – à notre connaissance – le premier où ce sont directement des taux qui sont calculés, en incluant les vitesses dans le MC, avec une distribution boltzmannienne. D'habitude, la même démarche qu'en quantique est entreprise : calcul de sections sur une grille d'énergie, puis calcul de taux par moyenne explicite sur une distribution boltzmannienne de vitesses.

La figure 4.7 compare quelques taux ainsi obtenus à ceux précédemment calculés avec les sections quantiques. Une chose est claire : les calculs classiques ne reproduisent pas la structure en dents de scie. Cette dernière provenant comme nous l'expliquions d'un phénomène d'interférences

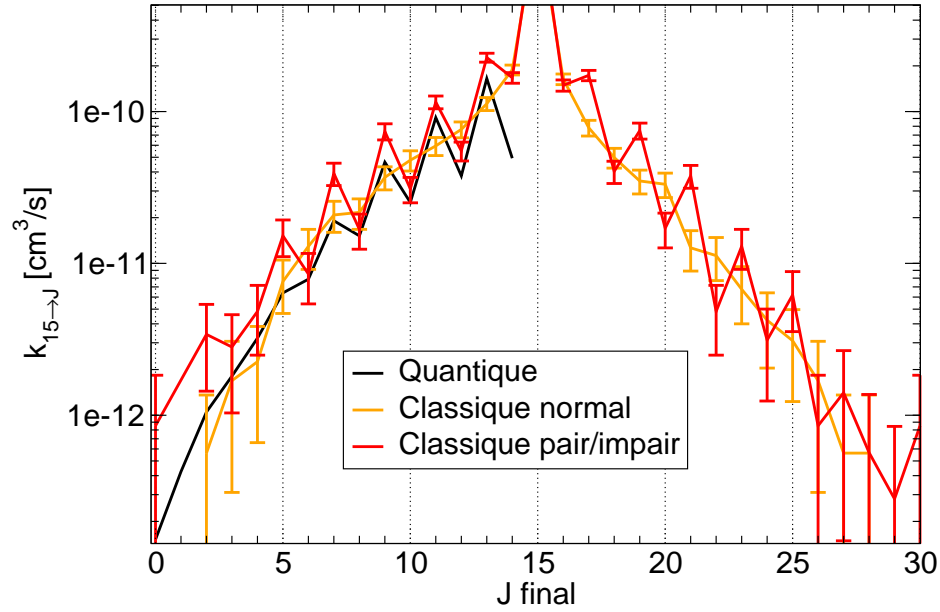


FIG. 4.8 – Taux de collision $\text{HC}_3\text{N-H}_2$ à 40 K. Les taux obtenus par scission du potentiel en parties paire et impaire sont comparés aux taux classiques conventionnels et aux taux quantiques.

quantiques, lié à la quasi-symétrie du potentiel, les calculs classiques ne peuvent pas donner une telle structure. Par contre, ce qui est très satisfaisant, c'est que les taux classiques passent quasiment toujours entre les dents de scie quantiques, et sont globalement en accord (en moyenne pair-impair) avec ces points, à part à grand ΔJ , et au point critique d'inversion des interférences. Très bon accord de manière générale, donc, et ceci aussi bien à 10 qu'à 100 K.

Le détail de l'alternance peut être d'une grande importance pour comprendre les effets *maser* (observés par exemple dans (88)). Par contre, dans les modèles de transfert radiatif usuel (sans effets *maser*), il est déjà bien d'avoir l'ordre de grandeur des taux, et le rapport des taux entre différents systèmes. De ce point de vue-là, les taux classiques pourraient faire l'affaire.

Nous donnons dans l'annexe B, sous forme d'ajustement, la matrice des taux jusqu'à $J_1 = 50$ et $T = 100$ K. Les taux entre 0 et 15 sont donc quantiques et les autres, classiques.

Interférences en MQCT Sur une idée d'Alexandre Faure inspirée de (31), nous avons cherché une méthode qui puisse être employée pour reproduire des interférences en classique. Pour cela, nous avons séparé le potentiel en deux : un potentiel pair, et un potentiel impair en θ . En menant ensuite des calculs de collision séparément avec les deux potentiels, puis en faisant un *binning* pair et impair respectivement, on arrive effectivement à reproduire une structure d'interférences presque qualitativement. C'est ce qu'illustre, à 40 K, la figure 4.8. Un seul gros défaut persiste toutefois, qui nous a poussés à ne pas investiguer davantage cette piste : la pollution du $\Delta J = 1$ par le taux élastique, quasi-infini. Nous avons bien essayé des techniques de *binning* pondéré, mais nous ne sommes hélas pas parvenus à corriger ce défaut.

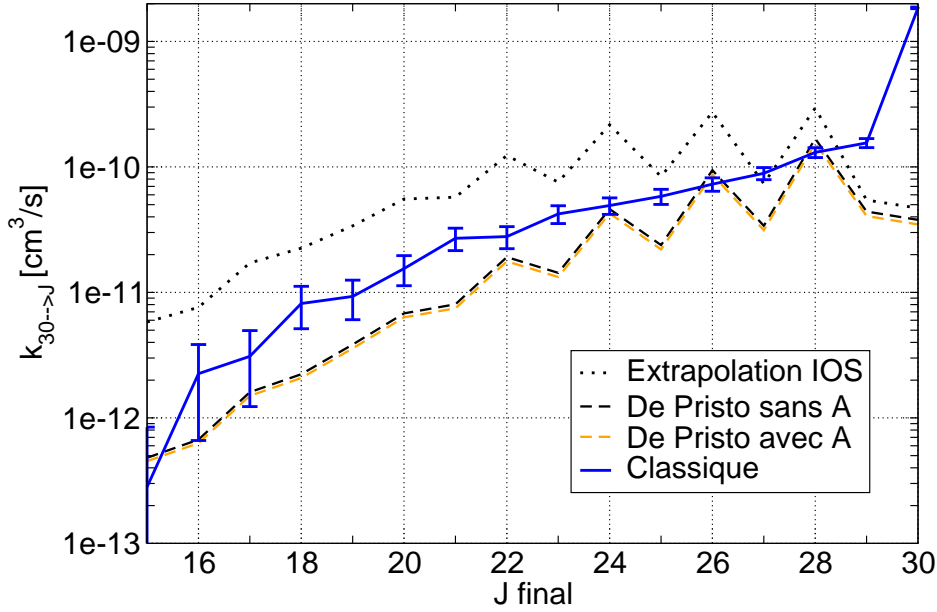


FIG. 4.9 – Taux extrapolés à 40 K, avec $J_{\text{initial}} = 30$. Les taux classiques sont rappelés pour comparaison.

Extrapolation

Nous avons maintenant vu que les calculs classiques donnent toujours le bon ordre de grandeur (et même mieux), à part pour les très petits taux. On a ainsi un calibre pour nos extrapolations.

Plusieurs techniques ont été testées, plus ou moins inspirées de la formule IOS de reconstruction des sections efficaces (où toutes les sections sont calculées à partir des $0 \rightarrow J$, voir (66) formule (42)). La forme de Pisto (53) :

$$\sigma_{jk,j'k'}(E_K + \epsilon_{jk}) = [j'] \sum_{\bar{j}\bar{k}} \begin{pmatrix} j & j' & \bar{j} \\ -k & k' & \bar{k} \end{pmatrix} \times |A_{\bar{j}\bar{k}}^{jk,j'k'}|^2 [\bar{j}] \sigma_{jk,j'k'}(E_K + \epsilon_{\bar{j}\bar{k}}) \quad (4.3)$$

où $[j] = 2j + 1$, est basée sur l'approximation soudaine. C'est ce que nous avons employé. C'est une généralisation de la formule IOS en ceci qu'elle prend en compte l'énergie des niveaux (les ϵ dans la formule). L'IOS peut être vu comme la limite de cette forme (sans le facteur A) quand l'énergie de collision E_K est beaucoup plus grande que l'énergie de rotation ϵ_{jk} . Elle fait de plus intervenir ce facteur adiabatique A , que nous n'avons finalement pas implémenté, car il n'améliorerait pas nos extrapolations. Notons encore que cette formule n'est valide qu'en désexcitation.

La figure 4.9 montre à une température l'allure de trois extrapolations : l'IOS, et la formule de Pisto avec et sans facteur adiabatique. L'IOS surestime toujours les taux (le cas présenté ici est même plutôt meilleur que la moyenne). On voit que la formule de Pisto fonctionne mieux, en tout cas à bas ΔJ . Elle reproduit bien une structure en dent de scie. Mais elle a tendance à sous-estimer les taux. Le facteur adiabatique ne change pratiquement rien, et corrige même dans la mauvaise direction.

Tout comme en IOS, on ne peut reconstruire avec la formule (4.3) que des taux avec ΔJ

plus petit que le ΔJ_{\max} quantique, c'est-à-dire 15, ici. Notons que physiquement, les taux avec ΔJ plus grand que 15 sont en tout cas deux ordres de grandeur (voire plus) plus petits que les taux les plus importants, ce qui fait qu'il n'est pas très grave que nous ne les obtenions pas.

Nous ne prenons pas le parti de supputer laquelle des deux méthodes – classique ou extrapolation – est finalement la meilleure. Toutes deux présentent avantages et inconvénients. Aussi donnons-nous (voire annexe B) exactement les mêmes tables d'ajustement que pour le classique, entre 10 et 100 K et jusqu'à $J_1 = 50$. Pour les applications astronomiques, l'idéal serait que ceux qui se servent de ces taux essaient les deux, et voient ce que cela change dans leurs résultats.

4.6 Bâton-atome vs bâton-bâton

Nous avons maintenant deux molécules pour lesquelles des taux avec l'hélium et le para H_2 sont disponibles. Une des questions posées au début du chapitre est de savoir si l'on peut décrire correctement les taux avec le second par un *scaling* constant des taux avec le premier ?

Tant pour CO que pour HC_3N , nous l'avons vu, les potentiels He et para H_2 sont topologiquement proches. Mais cela ne suffit pas. Pour notre article CO- H_2 (annexe E.4.1), nous avons comparé nos taux de collision avec le para-hydrogène ($J_2 = 0$) à ceux de Cecchi-Pellestini *et al.* (40) avec l'hélium. Pas de facteur $\sqrt{2}$, mais des valeurs oscillant entre 1 et 3. Pour HC_3N , le rapport des taux est entre 1.2 et 1.8 pour les ΔJ impairs, et entre 0.8 et 1.6 pour les ΔJ pairs. La moyenne du rapport se situe bel et bien aux environs de 1.4, mais varie avec la température. Finalement, sur H_2O , Philips *et al.* (136) avaient déjà montré que les taux avec le para- H_2 ne peuvent pas être obtenus par un *scaling* des taux avec l'hélium.

En conclusion, on voit que malgré des potentiels d'interactions topologiquement proches, les taux de collision ne gardent pas un facteur constant. Si la moyenne en J de ce rapport est généralement bien quelque part entre 1 et 2, donc pas très loin de $\sqrt{2}$, il faut être conscient qu'on peut allègrement se tromper d'un facteur 2 sur les taux en appliquant ce *scaling* aveuglément.

4.7 Des résonances

Sur les quelques figures de sections que nous avons présentées au cours de ce chapitre, on peut systématiquement observer une structure chahutée partant du seuil et s'étalant généralement sur quelques dizaines de cm^{-1} : ce sont les résonances. Avec les divers systèmes que nous avons étudiés, nous pouvons tenter une synthèse (sans prétentions) sur la nature de ces résonances. Mais avant cela, commençons par le commencement, à savoir : qu'est-ce qu'une résonance ?

Il existe en fait deux types distincts de résonances : les résonances de Feshbach, et celles de forme. Voici leur définition telle qu'on la trouve dans la littérature : une résonance de Feshbach est une résonance d'un système à plus d'un degré de liberté qui deviendrait un état lié si le couplage entre certains degrés de liberté et les degrés de liberté associés au phénomène de transition étaient mis à zéro. Une résonance de forme, au contraire, disparaîtrait sous cette action.

Dans la littérature de collisions, on ne trouve quasiment pas d'études des résonances, et la différence entre les deux types est faite empiriquement : une résonance large est une résonance de forme, une résonance piquée est de Feshbach. Essayons ici d'approfondir un peu plus.

Dans nos applications, le phénomène de transition est l'excitation rotationnelle, et un moyen de vérifier si une résonance est d'un type plutôt que de l'autre et de supprimer les niveaux rotationnels fermés de la base. Si les résonances subsistent, c'est qu'elles sont de type « forme »

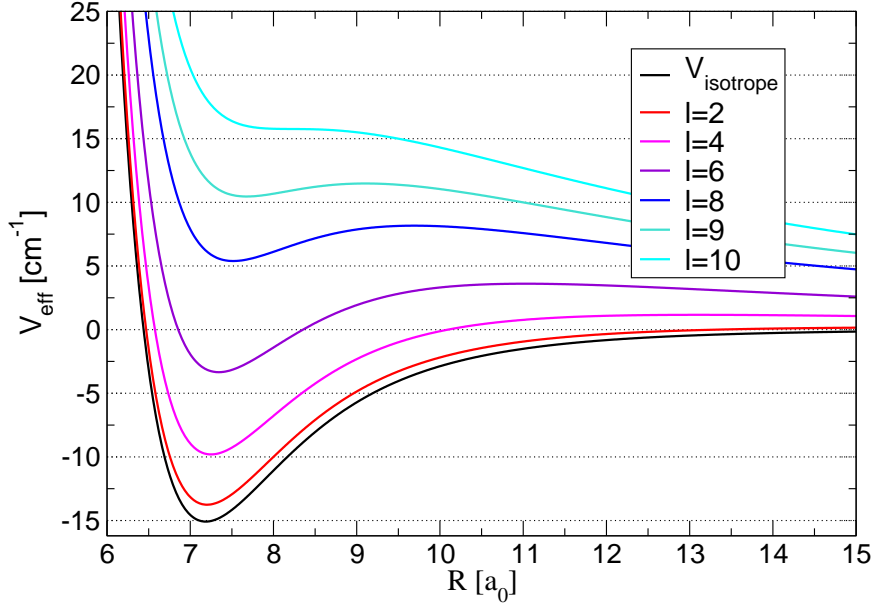


FIG. 4.10 – Potentiels effectifs isotropes pour CO-He. Divers l sont représentés. l_{max} vaut ici 10, et $E_{max} \simeq 17 \text{ cm}^{-1}$.

(63). Nous avons fait le test sur CO-He. Il a montré que les résonances pour ce système sont en majorité de forme, et corroboré l'association de l'aspect de la résonance à son type.

Toutes les résonances sont de nature quantique. Les résonances de Feshbach ne sont liées qu'à une excitation d'états de rotation fermés (inaccessibles classiquement). Par contre, les résonances de forme trouvent une contrepartie classique. Ce sont des états temporairement liés par piégeage dans le puits de potentiel. Une méthode pour quantifier le régime de ces résonances est l'approximation de capture isotrope (168). Pour simplifier, on réduit le potentiel à une seule dimension, en l'approximant par le potentiel isotrope. C'est une approximation rudimentaire, mais l'ordre de grandeur de l'interaction est bien contenue dans le potentiel isotrope. On construit ensuite un potentiel effectif, qui inclut la répulsion centrifuge due au moment orbital \mathbf{L} . On a donc

$$V_{eff}(R) = V_{iso}(R) + \frac{l^2}{2\mu R^2} \quad (4.4)$$

où μ est la masse réduite du système. Les potentiels effectifs pour différentes valeurs de l sont représentés sur la figure 4.10. Il y a une valeur limite l_{max} au-delà de laquelle le potentiel effectif n'a plus du tout de puits. Classiquement, le phénomène de capture se produit lorsqu'il y a un puits. Il n'y aura donc plus de capture possible pour des l au-delà de cette limite. On fait encore une approximation sur le potentiel, qui est de supposer qu'à longue portée, $V(R) \sim -CR^{-n}$, avec n entier. Cela permet d'associer à l_{max} une énergie de collision maximum au-delà de laquelle il n'y aura jamais de piégeage dans le puits, quel que soit l . On a

$$E_{max} = \left(\frac{l_{max}^2}{2\mu^{\frac{n}{n-2}} \left(\frac{n-2}{n} C \right)^{2/n}} \right)^{\frac{n}{n-2}} \quad (4.5)$$

Dans le cas d'un potentiel isotrope, $n = 6$.

Pour tous les systèmes étudiés dans cette thèse, nous avons commencé par trouver le l_{max} empiriquement, en faisant des représentations graphiques du potentiel effectif. Nous avons ensuite trouvé le coefficient C en prenant la moyenne aux deux dernières distances de notre grille radiale, et ainsi trouvé l'énergie maximale de résonance. Nous trouvons pour tous les systèmes un accord meilleur que 50% avec ce qui est observé sur les sections efficaces quantiques. La valeur que nous trouvons est toujours inférieure à la réalité.

Ces résultats sont intéressants dans le sens qu'ils donnent une bonne approximation et pourraient ainsi aider dans le choix a priori de la grille d'énergie pour les calculs quantiques. Le fait qu'ils soient toujours trop petits trouve son explication dans un puits du potentiel isotrope moins profond que celui du potentiel réel. Un premier raffinement serait de regarder plusieurs directions d'un vrai potentiel bâton-atome (en moyennant s'il y a lieu sur les orientations de H_2 pour faire un potentiel avec du para- H_2 , donc aussi de type bâton-atome). On construirait ainsi plusieurs potentiels à une dimension, et le plus profond donnerait la valeur limite pour la zone d'énergies de résonance.

Ce petit modèle montre aussi qu'en première approximation, ce sont les petits l qui donnent les résonances de forme. De plus, ici rien ne dépend de l'état de rotation : c'est l'énergie de collision qui est considérée. Il y aura toujours des résonances proches du seuil des transitions. Par contre, plus loin du seuil, ce sont des l plus grands qui dominent la section totale, l pour lesquels il n'y a pas de résonances.

On pourrait donc imaginer faire des économies conséquentes dans les temps de calcul de collisions. Une grille d'énergie fine est nécessaire pour traiter les petits l , mais une grille beaucoup plus grossière pourrait être employée pour les plus grands l . Actuellement, tous les l sont traités de la même façon. Il faudrait légèrement modifier le code pour implémenter cette optimisation. Actuellement, il fait en effet les calculs non pas pour chaque l , mais pour chaque JTOT, la somme des moments cinétiques de rotation et de celui orbital.

4.8 Synthèse et perspectives

4.8.1 Synthèse de mes résultats

Comme au chapitre précédent, et bien que l'ayant partiellement fait au cours du présent chapitre, je vais commencer par distinguer ce qui est mon travail propre de ce qui trouve place dans cette thèse par affinité, mais est l'œuvre d'autres personnes.

Ici, le tableau est assez simple. Tous les calculs quantiques présentés dans ce chapitre sont mon travail, à l'exception de quelques points à haute énergie pour HC_3N-H_2 , œuvre de Laurent Wiesenfeld. Les tests, les validations, puis la production de taux de collision. Les calculs classiques faits sur HC_3N-H_2 sont quant à eux un travail réalisé intégralement par Alexandre Faure. Il était toutefois très instructif à mon sens de les présenter ici pour pouvoir les comparer au quantique.

Certaines des questions que nous nous posions au début du chapitre ont grâce à ces calculs trouvé réponse. Avec l'étude de $CO-H_2$, nous sommes notamment parvenus à quantifier mais, sans les isoler hélas, l'importance des trois éléments d'un calcul de collision quantique dans la précision des taux de réaction : précision de la surface *ab initio*, précision de l'ajustement et description fine des résonances. Sur ce même système, j'ai montré (sur une idée de Pierre Valiron) que l'on ne pouvait corriger l'ancien potentiel en remplaçant simplement quelques termes de l'ajustement.

Finalement, d'autres problèmes, dont la recherche d'un système pour contraindre le rapport ortho/para de H_2 , ont bien évolué par ces études, mais sont encore irrésolus. Nous les traitons

donc dans les perspectives.

4.8.2 Perspectives

Nous l'avons dit, un des objectifs de ces calculs, qui guide partiellement le choix des molécules étudiées, est de trouver une molécule exhibant de fortes différences entre ortho et para H_2 , afin d'en contraindre le rapport dans le MIS. Beaucoup d'espoirs étaient initialement placés dans HC_3N , mais ils ont été déçus. Nous avons aussi pu constater que CO n'est pas suffisamment discriminatoire.

H_2O , mérite que l'on s'y attarde un peu plus. De belles différences sont observées dans les taux entre ortho et para H_2 . Une étude préliminaire avait été menée dans le cadre d'un stage (79), sur l'ortho H_2O . Je résume ici les principaux enseignements de cette étude. Sont considérées, les transitions $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ (18.58 cm^{-1} , ou 557 GHz) et $2_{12} \rightarrow 1_{10}$ (55.705 cm^{-1} , ou 1670 GHz) de l'eau. On regarde le rapport des flux (l'observable) de ces deux transitions (ρ) en fonction du rapport ortho/para de H_2 (α_{H_2}). Le résultat est que pour un milieu dilué et optiquement mince, ρ est une fonction bijective de α_{H_2} , et qu'il « suffirait » de connaître précisément la température (grâce à d'autres molécules) pour déterminer α_{H_2} . Les deux problèmes étant justement la détermination à quelques kelvins près de la température, et le fait que dans ces conditions physiques, le flux de la transition à 1670 GHz est beaucoup trop faible, même pour le futur HIFI. Ce n'est là un résultat que pour deux transitions particulières. Mais beaucoup de transitions rotationnelles seront observables avec Herschel, et il faudra d'ici là mener des études similaires sur ces autres transitions. L'eau reste donc une candidate potentielle à la discrimination ortho-para H_2 .

Ce que l'on sait maintenant par ces trois molécules, et qui infirme une éventuelle intuition qu'il eut été légitime d'avoir, c'est que ce n'est pas uniquement l'intensité du dipôle qui joue dans cet effet. La géométrie de la molécule joue un tout aussi grand rôle. Ainsi, on peut déjà prédire que les autres cyanopolynes ne seront pas sélectives. Deux nouveaux systèmes sont « sur le feu » dans notre équipe, l'ammoniac (NH_3-H_2) et le formaldéhyde (H_2CO-H_2) (voir par exemple (39) et (111) pour leur observation dans le MIS). Les deux systèmes sont intéressants en regard de la question posée. Au vu de sa similarité géométrique avec l'eau, et de son dipôle bien plus fort, le formaldéhyde est à mon sens un excellent candidat pour finalement résoudre cette question. Cette molécule possède en effet beaucoup de transitions à faible énergie avec *a priori* de grands taux, et toutes ces transitions présentent l'avantage par rapport à l'eau d'être observables depuis le sol. Finalement, une autre molécule lourde (grande densité d'états), avec un grand dipôle et une géométrie compacte et qui pourrait être une bonne candidate est CS (24).

Un autre aspect de la synthèse/prospective est la faisabilité des calculs quantiques. Pour quels systèmes peut-on calculer tous les taux dont nous avons besoin, qui correspondent aux transitions moléculaires déjà observées, ou qui le seront dans un futur relativement proche avec Herschel et Alma ?

Du côté purement rotationnel, c'est premièrement une question de densité d'états. Celle-ci est liée à la géométrie et à la distribution de masse dans la molécule. Les molécules très lourdes ou à géométrie « complexe » (toupies asymétriques) ont souvent une grande densité d'états et sont donc très exigeantes en temps de calcul. Un autre paramètre clé, dans les collisions avec H_2 , est la dépendance en la rotation de ce dernier : nous avons vu que le passage d'une base $b0$ à $b2$ pour le para H_2 fait exploser les temps de calcul d'un facteur entre 10 et 100. Ce point-là est difficile à prévoir à l'avance. Le dernier paramètre est le nombre d'états fermés nécessaires. Cela aussi peut « plomber » les temps de calcul. Nous l'avons vu, c'est surtout le potentiel qui

régule ce paramètre. Pour les cyanopolyynes plus longues, par exemple, nous savons déjà qu'il sera très difficile de calculer des taux au-delà de quelques dizaines de kelvins, et des techniques de *scaling* des taux de HC_3N , ou une approche classique⁸ pourront se révéler utiles.

Du côté ro-vibrationnel, c'est simple : aucun système d'intérêt astrophysique n'a été étudié en CC complet (rotation et vibration), à part CO-He (40), pour lequel un grand domaine d'énergie fut sondé, mais sans publication de taux « full-CC », il existe seulement quelques études de systèmes bâton-atome, à très basse énergie et avec peu de niveaux (voir (156) ou (155), par exemple). Pour toutes les classes de systèmes sauf bâton-atome, le code MOLSCAT n'implémente même pas la ro-vibration, et il n'existe pas dans la littérature d'études de tels systèmes. Il y a donc d'une part un travail théorique et de programmation à réaliser, et d'autre part, le problème du nombre d'états couplés est encore plus grave qu'en rotation pure. Ainsi, seuls les systèmes les plus simples et n'ayant pas une trop grande densité d'états rotationnels seront calculables dans un futur proche.

Pour conclure, si nous pouvons dire sans trop de prétention que le calcul et l'ajustement des surfaces de potentiel sont un aspect maîtrisé du problème, il en va autrement des calculs de collision. Il y a, nous l'avons vu, des barrières de complexité qui ne seront pas franchies uniquement par des avancées technologiques (moyens de calcul), même à moyen terme. De réels développements théoriques et/ou méthodiques sont nécessaires, à mon sens. Du côté technique, en faisant une vraie parallélisation du code MOLSCAT, par exemple. En cela la première version parallélisée proposée par McBane (117) est un premier progrès, mais nous n'avons pas eu le temps de la tester, hélas. Bien sûr, cela ne réduit pas le temps total de calcul, mais permet de mieux le distribuer entre machines.

Du côté de la physique, en trouvant une approximation de découplage qui soit nettement plus efficace que le CS en temps de calcul, mais en tout cas égale, voire meilleure en termes de précision. D'autres approches, comme les paquets d'onde (où la dépendance temporelle est réintroduite dans l'équation de Schrödinger), pourraient s'avérer de bonnes pistes.

Mais sans une réelle (r)évolution, bien des systèmes resteront encore difficilement calculables quantiquement pour un bon bout de temps. Et tout particulièrement les grosses molécules organiques, qui semblent de plus en plus devenir un sujet « chaud » en astrophysique, et pour lesquelles il faudra tôt ou tard des taux de collision.

⁸par opposition à quantique

Le plus clair de mon temps, je le passe à l'obscurcir.

BORIS VIAN
L'écume des jours

Chapitre 5

Au-delà du modèle *rigid body* : H₂O–H₂

Sommaire

5.1	Introduction	121
5.1.1	Quels états?	122
5.1.2	Coordonnées internes	123
5.2	La surface de potentiel 9d	123
5.2.1	Calcul de la surface	123
5.2.2	Ajustement de la surface	125
5.2.3	Coefficients de l'ajustement	129
5.2.4	Le potentiel 9d comme correction au potentiel 5d	131
5.2.5	Surface explicitement moyennée <i>vs</i> surface moyennée par IS	133
5.2.6	Topologie de $V = V_{ref} + V_{cal} + \langle \delta_{9d} \rangle_0$	133
5.2.7	Synthèse : choix des géométries internes pour les calculs <i>rigid body</i>	138
5.3	Le complexe de van der Waals	139
5.3.1	Motivations	139
5.3.2	Méthode et modèle	140
5.3.3	Résultats	141
5.4	Isotopes	142
5.5	Désexcitation vibrationnelle de l'eau : modèle du <i>rigid bender</i>	144
5.5.1	Résultats	144
5.6	Matrice de couplages vibrationnels	145
5.7	Conclusion	147

5.1 Introduction

Au cours des chapitres précédents, nous avons toujours travaillé avec des molécules rigides. Nous avons sous cette approximation obtenu déjà quantité de résultats intéressants pour l'application à l'astrophysique. Quelques domaines restent cependant inaccessibles. L'abandon de l'hypothèse *rigid body* nous permettra dans ce chapitre d'aborder de nouvelles questions. Le choix du système n'est pas fortuit. L'eau étant notamment un programme-clé de Herschel, énormément d'observations de cette molécules vont tomber (voir préambule), et pas que des transitions

rotationnelles. C'est là le premier point. On va maintenant pouvoir étudier théoriquement aussi les états de vibration de l'eau, et calculer des taux de relaxation ro-vibrationnels. Toutefois, nous verrons que ces calculs sont à la fois complexes et coûteux, et nous aurons à utiliser des méthodes approchées, à défaut de tout pouvoir résoudre quantiquement. Une autre grande problématique est le choix de géométries internes des molécules. Ayant une surface 9d et les fonctions d'onde de vibration des molécules, on pourra faire diverses moyennes sur ces fonctions d'onde, qui nous informeront *in fine* sur le choix optimal de géométries en fonction de l'application que nous voulons faire de la surface. En ceci, les calculs présentés ici sont les plus complets et complexes effectués à ce jour. On peut aussi prendre nos molécules dans n'importe quelle géométrie, ce qui peut permettre de choisir pour l'eau la géométrie qu'elle a dans la glace, et ainsi modéliser une interaction glace- H_2 . Une surface précise est aussi nécessaire pour calculer les états de vdW à un niveau de précision spectroscopique. Finalement, une grande application d'une surface incluant les vibrations, on peut reconstruire par un changement de coordonnées approprié les surfaces d'interaction entre isotopologues. Sous l'hypothèse Born-Oppenheimer, la surface électronique ne dépend en effet pas de la masse des noyaux.

Nous présenterons donc ici le premier calcul de surface de cette complexité où les molécules sont autorisées à se déformer sans hypothèse lourde sur la nature de ces déformations. La stratégie de calcul *ab initio*, elle aussi originale (sinon novatrice) sera tout d'abord développée. La technique d'ajustement sera ensuite exposée. Ceci fait, nous aurons une surface complète à neuf dimensions, sur laquelle nous pourrions nous amuser. Ce que je fis pendant une partie non négligeable de ma thèse, avant que le virus hydrique ne contamine toute l'équipe pour donner lieu à une série de résultats (voir E.2.2, E.3.1, E.6.1, (60)).

Une petite difficulté conceptuelle peut être perturbante lorsqu'on est nouveau avec les surfaces incluant les vibrations. On parle en effet de contribution intramoléculaire au potentiel intermoléculaire. La modification de la géométrie interne a bien sûr un effet sur tout le système. Un premier effet est le changement de l'énergie interne de la molécule concernée, mais ce n'est pas cela qui nous concerne. Le deuxième effet est donc cette modification de l'énergie d'interaction des molécules, qui intervient dans le hamiltonien de collision. Il faudra toujours garder cela en tête lors de la lecture de ce chapitre, même si nous essaierons de garder un vocabulaire sans équivoque.

5.1.1 Quels états ?

Pour quantifier les états de vibration de l'eau, on fait appel à un système de coordonnées normales particulier, nommé coordonnées de Radau (voir (158)). L'eau étant une molécule triatomique, elle possède trois modes de vibration propres, qui dans ce système de coordonnées sont, dans l'ordre spectroscopique, l'élongation symétrique (ν_1), le pliage (ν_2) et l'élongation antisymétrique (ν_3). Le pliage est le mode le plus bas, avec 1594.7 cm^{-1} de plus que le fondamental. Les premiers modes d'élongation sont nettement plus énergétiques : 3657.1 (ν_1) et 3755.9 cm^{-1} (ν_3) au-dessus du fondamental (176). C'est ce qui nous a poussés à nous concentrer sur le fondamental et le premier état de pliage. Etant le moins énergétique, c'est celui qui a le plus de chances d'être observé dans les milieux suffisamment diffus et froids pour que des collisions hors équilibre y aient lieu. Le second mode de pliage a lui à peu près les mêmes chances d'être observé que les deux premiers modes d'élongation. Cependant, il reste moins énergétique que les deux autres, et sa connaissance nous permettra notamment d'étudier dans un système à trois

niveaux l'excitation ou la désexcitation collisionnelle de $\nu_2 = 1$, qui ne serait pas du tout réaliste dans un système à deux niveaux.

Notons que pour représenter les états de l'eau, on emploie un changement de coordonnées que je ne vais pas trop détailler ici, mais que nous avons employé plus d'une fois (pour l'IS et pour les représentations graphiques de la vibration). Il s'agit des coordonnées d'Eckart (33). Les coordonnées d'Eckart sont une rotation instantanée des axes cartésiens dans le plan de l'eau par rapport au centre de masse de cette dernière. L'origine de ce système reste le centre de masse de la molécule. A chaque instant de la vibration, l'angle de rotation varie afin de minimiser le couplage de Coriolis qui émane de l'interaction entre moments angulaires de rotation et de vibration. Le moment de vibration s'écrit

$$\mathbf{J}_{vib} = \sum_i m_i \mathbf{r}_i \times \dot{\mathbf{r}}_i \quad (5.1)$$

où chaque i est un atome. Si on pouvait choisir des axes tels que \mathbf{J}_{vib} soit nul, on n'aurait plus de couplage de Coriolis empêchant la séparation de la vibration et de la rotation. Cependant, nous n'avons que trois angles comme liberté de choix, et cela n'est pas suffisant pour annuler (5.1). Ceci dit, les positions des noyaux ne varient pas énormément pour une molécule rigide, et on peut approximer (5.1) par

$$\mathbf{J}_{vib} \simeq \sum_i m_i \mathbf{r}_i^e \times \dot{\mathbf{r}}_i \quad (5.2)$$

On peut cette fois choisir nos trois angles de sorte que (5.2) soit nul. Dans un tel système de coordonnées, le couplage de Coriolis sera donc petit. Cette condition peut encore être vue comme la dérivée temporelle de la *condition d'Eckart*

$$\sum_i m_i \mathbf{r}_i^e \times \mathbf{r}_i = 0 \quad (5.3)$$

5.1.2 Coordonnées internes

Pour décrire les vibrations de nos deux molécules, nous avons besoin de quatre coordonnées internes. Une coordonnée pour décrire la distance intramoléculaire de l'hydrogène (r_H), et trois pour décrire la conformation de l'eau : r_s est la somme des longueurs de liaisons OH (le « s » vient de symétrique), α_b est l'angle de pliage $H\hat{O}H$ (« b » pour *bending*, pliage en anglais) et r_a est la différence des longueurs de liaisons OH (« a » pour antisymétrique).

5.2 La surface de potentiel 9d

5.2.1 Calcul de la surface

La surface 9d fera l'objet d'une publication propre, mais en attendant, je donne dans cette section quelques éléments du calcul *ab initio*. Des informations à ce sujet se trouvent aussi dans les deux publications données en annexe (E.2.2, E.3.1).

Pour le calcul de la surface à neuf dimensions V_{9d} , la même grille de distances qu'en 5d a été utilisée, soit 25 distances entre 3 et 15 a_0 . A chaque distance, 10 000 points ont été calculés, à part à deux distances, où 100 000 points ont été calculés pour pouvoir faire des vérifications au niveau de l'ajustement. Les calculs ont été faits au niveau CCSD(T), comme pour la surface V_{ref} . Le $R12$, vu son coût, ne pouvait clairement pas être employé pour les quelque 500 000 points finalement calculés. De plus, bien que la surface *ab initio* soit 9d, nous séparerons dans la

suite ce qui est 5d de ce qui est purement intra-moléculaire. Ainsi, un peu comme nous l'avons fait pour la calibration $R12$, nous construirons une surface différence δ_{9d} en écrivant

$$V_{9d}(R, \Omega, \chi) = V_{ref}(R, \Omega) + \delta_{9d}(R, \Omega, \chi) \quad (5.4)$$

Dans cette formule et les développements à suivre, χ symbolisera toujours l'ensemble des quatre variables intramoléculaires (r_H, r_s, α_b et r_a). Ainsi, nous verrons que les erreurs systématiques dues à la méthode *ab initio* seront soustraites lors de la construction de δ_{9d} , si bien que cette correction aura des chances d'être même plus précise qu'un calcul CCSD(T).

La technique de l'*importance sampling* (IS) a été employée pour le choix des géométries. Les quatre angles ont ainsi été tirés aléatoirement avec une probabilité d'occurrence identique en tout point de la « bi-sphère » $S^2 \times S^2$, comme pour le calcul 5d. Les géométries internes ont elles aussi été tirées au hasard, mais en suivant la densité de probabilité donnée par le carré de la fonction d'onde vibrationnelle associée à ces coordonnées (138).

Par ailleurs, nous avons pour objectif d'obtenir des résultats non seulement pour le mode fondamental de l'eau, mais aussi ses états excités, notamment le pliage. La surface 9d permet en principe de reconstruire les modes de vibration peu excités. Cependant, l'IS a été fait avec les fonctions d'onde des modes fondamentaux, et nous n'étions pas sûrs que cela permettrait d'explorer avec assez de précision de grands écarts aux géométries d'équilibre. Afin de s'en assurer, deux jeux de 10 000 points ont été calculés à deux distances dans le puits de van der Waals (5 et 6 a_0), en utilisant pour l'IS les fonctions d'onde des deux premiers états excités de pliage. De ce point de vue-là, ces deux états présentent l'avantage d'être ceux qui explorent le plus l'espace des coordonnées internes (les modes d'élongation sont beaucoup moins amples). La comparaison des ajustements et des valeurs de potentiel qui en découleront nous dira si l'on peut employer notre surface 9d (construite à partir des états fondamentaux) aussi pour ces deux modes excités, voire même l'étendre à d'autres états, sans trop perdre de précision. Par exemple, nous verrons plus loin qu'on calcule des moyennes de potentiel sur des fonctions de vibration ($\langle V \rangle_\nu$). Une question est donc de savoir si

$$\langle V_0 \rangle_0 = \langle V_1 \rangle_0 \quad (5.5)$$

où V_0 est le potentiel construit à partir d'un IS sur les fonctions d'onde fondamentales de vibration (notamment, $\psi_{\nu_2=0}$), et V_1 sera le potentiel construit à partir de l'IS sur $\psi_{\nu_2=1}$.

Pourquoi avoir choisi de distribuer les géométries en IS ? Il y a certes des moyens plus simples de procéder. Une des grosses difficultés liées à ce système est son nombre de dimensions. Ainsi, on ne savait pas *a priori* si l'on réussirait à ajuster la surface 9d. Mais même une fois ceci fait, comment nous assurer, d'une façon indépendante de cet ajustement, qu'il serait exact ? Quels sont donc les avantages de ce choix, qui nous ont poussé à augmenter initialement la complexité du problème ?

Dans la première hypothèse, celle où ne nous serions pas parvenus à faire un ajustement satisfaisant de la surface 9d, l'IS aurait permis tout de même de dire des choses pertinentes. Voyons comment. On peut calculer

$$V_{9d}(R, \Omega, \chi) \stackrel{fit5d}{\simeq} \sum_{p_1 q_1 p_2 p} u_{p_1 q_1 p_2 p}(R) t_{p_1 q_1 p_2 p}(\Omega) \quad (5.6)$$

où les t sont les fonctions de base décrites au chapitre 3. En ajustant par une base à 5 dimensions un potentiel à 9 dimensions, on fait une moyenne sur les 4 dimensions non ajustées. Pour le

comprendre, on peut faire l'analogie avec l'ajustement par une constante d'un jeu de points pour une fonction d'une variable : il donne la valeur moyenne de la fonction. Ce qu'apporte l'IS, c'est que cette moyenne est pondérée, avec comme poids ($\mu(x)$) la densité de probabilité associée à chacune de nos fonctions d'onde de vibration ($|\psi(x)|^2$). La surface 5d ainsi obtenue est donc une surface moyennée par IS sur les vibrations internes des molécules. Bien sûr, un tel ajustement est fortement imprécis en termes de rms, puisqu'il ne parvient pas à ajuster une partie du problème. Par contre, la moyenne que nous obtenons est tout à fait rigoureuse et les valeurs des points 5d ainsi obtenus sont une forme de moyenne qui nous aurait permis de dire déjà pas mal de choses sans le recours à un ajustement 9d. Nous verrons comment plus tard.

La seconde hypothèse est celle où nous nous retrouvons finalement. Nous sommes effectivement parvenus à ajuster la surface 9d. Mais avant de pouvoir dire ce que nous a apporté l'IS dans ce cas, il faut voir comment s'est fait cet ajustement. Nous reviendrons donc après ces développements à la question posée.

5.2.2 Ajustement de la surface

Nous verrons dans cette section que la méthode d'ajustement est très lourde ; ce n'est pas loin de la force brute numérique. Pourquoi ce choix ? Essentiellement, parce qu'il y a une contrainte temporelle pour l'étude de ce système (en prévision notamment de Herschel, qui était au début de notre étude prévu pour début 2007), et que nous jugions plus avisé de mettre le plus rapidement possible une surface à disposition de la communauté que de perdre des mois à essayer de trouver des techniques plus fines. *A posteriori*, nous pourrions maintenant voir s'il n'existe pas d'autres façons de procéder. Une piste élégante et qui est en cours d'investigation dans notre équipe est l'approche de Szalewicz, Bukowski et d'autres (voir (14), par exemple), qui utilisent un nombre très restreint de paramètres. En plus d'être élégant, cela présente l'avantage d'être moins demandeur en points *ab initio* puisque, pour rappel, il faut typiquement dix fois plus de points que de paramètres. Mais revenons à notre ajustement.

Cette surface de potentiel calculée, restait à en faire l'ajustement. C'est ce travail qui a constitué chronologiquement la première partie de ma thèse. La partie angulaire du problème (l'ajustement de V_{5d} , formule 5.4) a déjà été traitée au chapitre 3, aussi ne reste-t-il « que » deux points à éclaircir : l'ajustement de la partie intramoléculaire du potentiel $\delta_{9d}(R, \Omega, \chi)$, et l'interdépendance entre base angulaire et vibrationnelle.

Le choix pour l'ajustement de la dépendance aux coordonnées internes s'est orienté immédiatement vers les polynômes de Taylor. La justification principale étant que les déplacements par rapport aux valeurs d'équilibre sont relativement petits pour les modes peu excités que nous inspectons¹, et l'on s'attend donc à ce que notre série de Taylor soit rapidement convergente (en termes de nombre de fonctions de base). C'est très important, car vu le nombre typique de fonctions de base angulaires (une centaine), et comme l'on a quatre coordonnées internes, la base totale pourrait très vite exploser (plusieurs milliers de termes, voire plus). Or avec 10 000 points, nous ne pouvons guère nous permettre de dépasser 1000 termes de base. Par ailleurs, nous verrons plus loin qu'un tel développement donne une interprétation assez intuitive des différentes contributions internes. D'un point de vue technique, les calculs *ab initio* employant les coordonnées de Radau (158), le développement de Taylor s'est aussi fait dans ces coordonnées.

¹Une façon de quantifier ces déplacements est de regarder la différence entre valeur moyenne et valeur d'équilibre de la coordonnée. Toutes deux sont données dans la table 5.1. Les différences sont inférieures à 3%.

Une fonction de base pour la partie interne s'écrit

$$T_{k_H k_b k_s k_a}(r_H, \alpha_b, r_s, r_a) = \left(\frac{r_H - r_H^0}{r_H^0} \right)^{k_H} \left(\frac{\alpha_b - \alpha_b^0}{\alpha_b^0} \right)^{k_b} \left(\frac{r_s - r_s^0}{r_s^0} \right)^{k_s} \left(\frac{r_a}{r_s^0} \right)^{k_a} \quad (5.7)$$

La correspondance entre Radau et les distances/angles entre liaisons est cependant biunivoque, si bien que les mêmes notations sont conservées sans risque de se tromper². Avec ce choix, notre base est sans unités. La normalisation du terme antisymétrique est arbitraire à une constante près. Autre fait à noter, nous avons choisi pour l'angle de pliage de faire un développement directement sur l'angle, quand nous aurions pu faire un développement d'une fonction trigonométrique de cet angle.

Du côté des restrictions sur les fonctions de base imposées par les symétries, la brisure de la symétrie C_{2v} quand les deux « pattes » de l'eau n'ont pas la même longueur change quelque peu la donne. Aussi avons-nous refait un développement complet à partir de la forme la plus générale possible pour retrouver indépendamment la forme de Green (137), l'intramoléculaire en plus. Ce travail se trouve dans l'annexe C.1. Parce qu'il y est plus intuitif, il a été fait dans le système de coordonnées BF2 (voir 3.7 pour la définition), qui n'est pas celui que nous avons retenu finalement pour l'ajustement. Ceci dit, j'ai fait mes classes en matière d'ajustement dans ce système, et nous verrons aussi qu'il est plus compact en termes de base nécessaires que le système conventionnel BF1. La nouveauté qui émane de la non-symétrie de l'eau est une relation de parité entre k_a et q_1 , qui a le bon goût d'être identique dans les deux systèmes de coordonnées.

D'un point de vue technique, le but était comme pour la calibration V_{cal} , d'exprimer δ_{9d} comme une correction à V_{ref} . Mais ce que nous avons, c'était des points *ab initio* V_{9d} . La routine d'ajustement commençait donc, avant de faire l'ajustement, par retrancher à chaque point $V_{9d}(R, \Omega, \chi)$ la valeur $V_{ref}(R, \Omega)$. Les grilles de géométries n'étant pas identiques pour les deux surfaces³, la valeur δ_{9d} est ici celle de l'ajustement de V_{ref} , donné au chapitre 3. On obtenait ainsi la partie purement intramoléculaire du potentiel, $\delta_{9d}(R, \Omega, \chi)$. Cette stratégie de découpage conduit certes à une très légère perte de précision sur les points à cause de l'emploi de l'ajustement de V_{ref} , mais cette perte est largement compensée par le gain de précision sur l'ajustement. V_{ref} étant largement plus grand en moyenne que δ_{9d} , un ajustement des deux éléments à la fois aurait nuit à la qualité du second terme, qui se serait retrouvé noyé dans le bruit de l'ajustement.

L'ajustement final s'écrit donc

$$\delta_{9d}(R, \Omega, \chi) \simeq \sum_{p_1 q_1 p_2 p} \sum_{k_H k_b k_s k_a \neq 0000} v_{p_1 q_1 p_2 p}^{k_H k_b k_s k_a}(R) t_{p_1 q_1 p_2 p}(\Omega) T_{k_H k_b k_s k_a}(\chi) \quad (5.8)$$

Où $t_{p_1 q_1 p_2 p}(\Omega)$ est la base angulaire donnée dans la formule (3.17). La seconde somme se fait pour tous les quatuors d'exposants non identiquement nuls. (Si l'on met les quatre exposants à zéro dans le membre de droite, on retrouve effectivement le potentiel δ_{9d}).

Pour rappel, le nombre de points est de 10 000 par distance, à l'exception de deux distances. Ainsi, selon notre critère empirique de rapport entre nombre de points et nombre de fonctions de base, ce dernier ne devrait idéalement pas trop dépasser le millier. Les deux distances où nous

² Attention cependant à l'ordre des variables dans cette formule, qui est différent de la notation spectroscopique pour l'eau.

³ Pour rappel, elles suivent la même distribution de probabilité, mais sont tirées aux hasard.

disposons de plus de points permettront de nous assurer que nous ne saturons pas le problème. La décomposition (5.4) présente de ce côté-là un autre avantage, puisque l'exclusion des termes avec tous les exposants nuls réduit quelque peu la base nécessaire. Si nous avions ajusté directement le potentiel V_{9d} , ces termes (une centaine) auraient par contre dû être inclus dans la base.

L'objectif pour cet ajustement était d'obtenir une précision en adéquation avec le reste des calculs (V_{ref} et V_{cal}), soit de l'ordre du cm^{-1} pour les parties attractives du potentiel. On sait déjà qu'il faut typiquement une centaine de fonctions de rotation pour décrire correctement la dépendance angulaire du potentiel.

Dans la discussion qui suit, le vocable ordre désignera la somme $k_H + k_b + k_s + k_a$. Si nos premiers tests nous ont rapidement convaincu qu'un développement au premier ordre sera insuffisant pour décrire la dépendance aux déformations internes des molécules à la précision voulue, on voit aussi que l'on ne peut monter au troisième ordre ou au-delà, car le nombre de polynômes de Taylor dépasse déjà la trentaine pour l'ordre 3. Le choix du second ordre s'est donc imposé assez naturellement. Restait à vérifier cependant que cela suffisait. Ne sachant pas *a priori* quelles seraient les dépendances en chacune des coordonnées, nous les avons mises sur un même pied d'égalité, et n'avons imposé aucune autre restriction que « ordre ≤ 2 ». Ceci donne dix fonctions de Taylor pour q_1 pair, et quatre pour q_1 impair. Ce qui nous fait déjà presque atteindre la limite fixée de nombre de fonctions de base. Pour ce qui est de la sélection des termes angulaires, aucune formule généralisée n'a pu être développée pour l'estimation de l'erreur sur les coefficients comme nous l'avions en 5d, et par voie de conséquence, pas plus de procédure itérative de sélection des termes. Notre procédure a donc consisté à sélectionner un sous-ensemble pertinent avec $p_1^{max} = 6$ et $p_2^{max} = 4$ de la base 5d à 83 termes, auquel nous avons greffé les polynômes avec k_a pair (0 ou 2). Pour les termes avec k_a impair ($\Rightarrow q_1$ impair lui aussi), absents de la base 5d, nous les avons simplement tous pris jusqu'à $p_1 = 6$ et $p_2 = 2$. Cela fait 660 termes « pairs » et 96 termes « impairs », pour un total presque raisonnable de 756 fonctions de base. Cette sélection a fait l'objet de nombreux tests, et c'est le meilleur compromis que nous ayons finalement trouvé. Avec cette base, nous obtenons un rms pour l'ajustement (5.8) en accord avec la précision recherchée. Il est en effet inférieur au cm^{-1} dans les parties attractives du potentiel (au-delà de $5.7 a_0$), et vaut environ 4 cm^{-1} à $5 a_0$. La figure 5.1 compare le rms de cet ajustement à celui de l'ajustement à 149 termes de V_{5d} .

Mais ne crions pas victoire trop vite. Il reste à vérifier le problème de saturation, c'est-à-dire, est-ce que nous n'avons pas mis trop de fonctions de base ? Pour ce faire, nous disposons aux distances $R = 5$ et $R = 6 a_0$ de jeux de 100 000 points *ab initio*. Dans la figure 5.2.2, nous affichons les rms obtenus avec 10, 30 et 100 kilo-points (kpts) à ces deux distances. Pour étoffer la discussion, nous avons encore ajouté les rms d'ajustements à 1 et 5 kpts. Nous voyons que la montée du rms est très raide, pour un nombre de points faiblement supérieur au nombre de fonctions de base. A partir de 10 kpts, le régime est beaucoup plus stable, mais l'erreur quadratique augmente encore légèrement (environ 10%) lorsque l'on augmente le nombre de points d'un facteur 10. Ceci signifie que le rapport du nombre de points au nombre de fonctions de base est presque bon, mais pas tout à fait. Idéalement, il faudrait donc plus de 10 000 points, ou moins de fonctions de base. La première solution étant trop coûteuse, et la seconde nuisant à la qualité globale de l'ajustement, la solution choisie représente un bon compromis. On peut donc quand même conclure que l'erreur quadratique des ajustements à toutes les distances (avec 10 kpts) et présentée sur la figure 5.1 est un bon indicateur de la précision de notre ajustement. On voit là encore l'avantage que représente la séparation entre 5d et pur 9d : sans cela, la centaine de

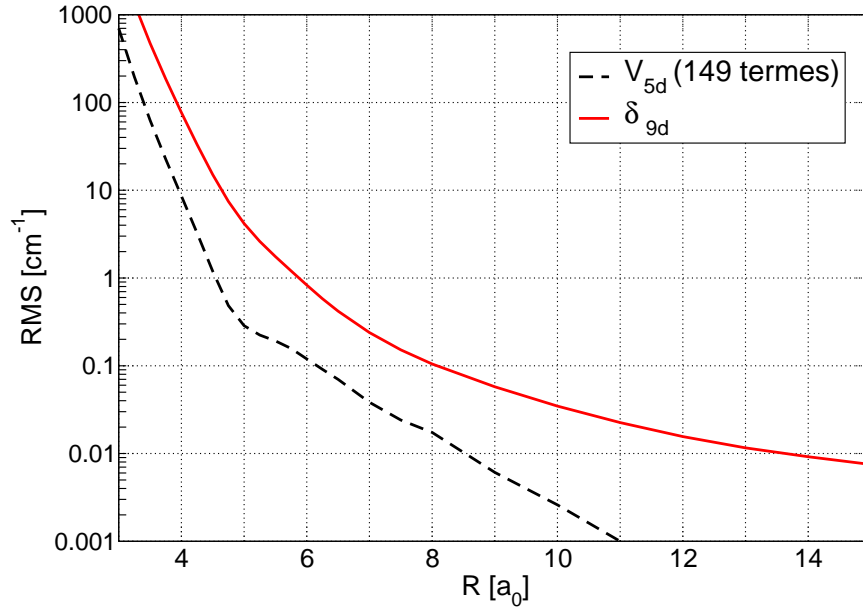


FIG. 5.1 – Erreur quadratique en fonction de la distance pour l'ajustement à 756 termes de δ_{9d} . Celle de l'ajustement à 149 termes de V_{5d} est aussi rappelée pour comparaison.

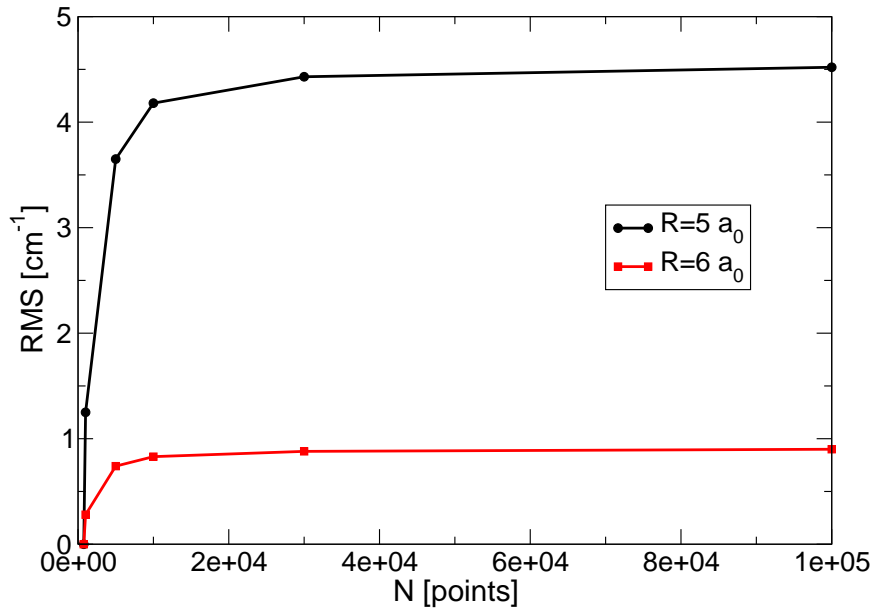


FIG. 5.2 – Rms en fonction du nombre de points *ab initio* utilisés dans l'ajustement, aux distances $R = 5$ et $6 a_0$. Le rms est nul pour $N = N_{base} = 756$.

termes de base 5d se serait ajoutée à la base de 756 termes, et le fameux rapport aurait été plus défavorable. On est ainsi conforté dans l'idée que le peu de précision perdue par la soustraction de la valeur ajustée V_{ref} est mieux que contrebalancée par l'augmentation de ce rapport.

5.2.3 Coefficients de l'ajustement

Nous avons maintenant un ajustement relativement précis de la surface δ_{9d} . Nous savons en outre par l'analyse 5d quels sont les termes dominants du potentiel *rigid body* : isotrope, dipôle-quadrupôle, quadrupôle-quadrupôle, et octupôle-quadrupôle. C'est ceux-ci que nous examinerons en priorité ici. Par contre, il reste tout un terrain à défricher, qui est celui de la dépendance aux coordonnées internes. Quels polynômes de Taylor dominent ? Nous verrons qu'il y a là aussi certaines tendances générales qui se dégagent.

Mais avant cela, faisons encore un peu d'algèbre. Si l'on avait ajusté directement le potentiel V_{9d} , on aurait écrit

$$\begin{aligned}
 V_{9d}(R, \Omega, \chi) &= \sum_{p_1 q_1 p_2 p} \sum_{k_H k_b k_s k_a} w_{p_1 q_1 p_2 p}^{k_H k_b k_s k_a}(R) t_{p_1 q_1 p_2 p}(\Omega) T_{k_H k_b k_s k_a}(\chi) \\
 &= \sum_{p_1 q_1 p_2 p} w_{p_1 q_1 p_2 p}^{0000}(R) t_{p_1 q_1 p_2 p}(\Omega) \\
 &\quad + \sum_{p_1 q_1 p_2 p} \sum_{k_H k_b k_s k_a \neq 0000} w_{p_1 q_1 p_2 p}^{k_H k_b k_s k_a}(R) t_{p_1 q_1 p_2 p}(\Omega) T_{k_H k_b k_s k_a}(\chi) \\
 &= V_{5d}(R, \Omega) + \delta_{9d}(R, \Omega, \chi)
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

Et on voit que les coefficients $w_{p_1 q_1 p_2 p}^{0000}(R)$ ne sont rien d'autre que les coefficients $v_{p_1 q_1 p_2 p}(R)$ de l'ajustement de V_{ref} . Notons que dans notre ajustement de δ_{9d} , les fonctions de base étaient toujours normalisées, ce qui donne une signification physique aux coefficients polynomiaux que nous obtenons. Ces derniers ont comme pour les autres systèmes été l'objet d'un ajustement radial. La technique standard a été employée. Splines cubiques entre 3 et 15 a_0 et extrapolation en loi de puissance des termes plus grands que 0.01 pseudo-cm⁻¹ à 14 et 15 a_0 , soit une centaine de termes. A courte portée, les molécules se déforment beaucoup, et le développement de Taylor au second ordre n'est plus suffisant pour décrire la physique en jeu. Nous constatons en effet aux environs de 3 a_0 que les termes polynomiaux commencent à avoir des comportements irréguliers. Aussi avons-nous préféré garder un contrôle total du potentiel (c'est-à-dire un mur répulsif) en mettant carrément les termes polynomiaux à zéro et en ne gardant ainsi que le potentiel RB, plutôt que de les laisser faire n'importe quoi.

La figure 5.3 illustre l'allure des termes polynomiaux pour deux coefficients dominants du potentiel 5d. Le principal résultat de cet ajustement est que ce sont toujours les termes du premier ordre qui dominent δ_{9d} . L'élongation H-H domine nettement les termes où p_2 est non nul. Quand p_2 est nul, l'élongation symétrique O-H ou le pliage (dans une moindre mesure) rivalisent avec ce terme. A eux trois, ces termes donnent tout δ_{9d} à quelque 10% près. Les termes avec q_1 impair, qui n'existent pas en 5d, sont quant à eux aussi dominés par le seul terme linéaire (élongation OH antisymétrique). Bien qu'ils représentent une faible contribution au potentiel total, il est important de les avoir inclus dans le développement de δ_{9d} , car ce seront les seuls termes capables d'induire des transitions entre états d'élongation antisymétrique de l'eau, au cas où celles-ci seraient un jour étudiées avec notre potentiel. Ces modes ont en effet

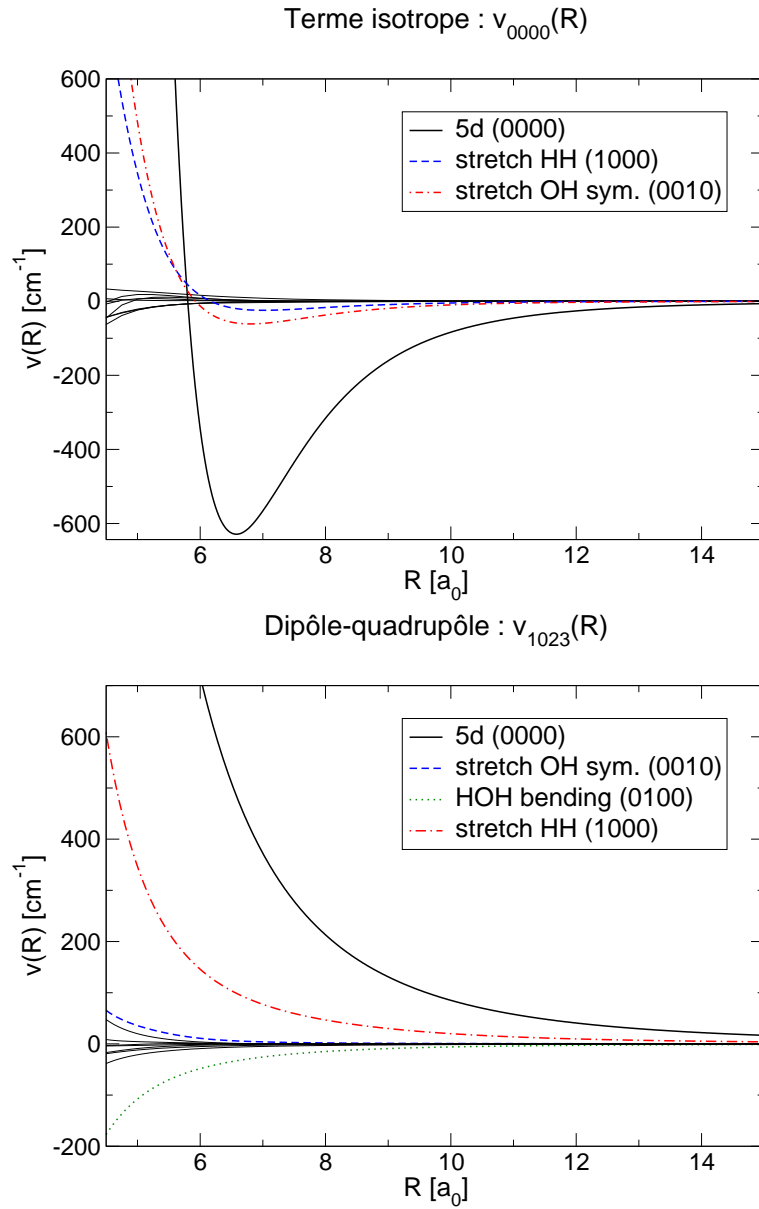


FIG. 5.3 – Coefficients polynomiaux pour les deux termes les plus importants du potentiel. Seuls les coefficients significatifs sont référencés. Les nombres entre parenthèses sont les exposants k_H, k_b, k_a, k_s , dans cet ordre. Le terme 5d est rappelé pour comparaison.

déjà été observés, grâce à ISO-SWS (94), et une telle étude théorique ne serait donc pas inutile. Herschel devrait, lui aussi, être en mesure d'observer de telles transitions.

Cette dépendance quasi-linéaire du potentiel en les coordonnées intramoléculaires fut pour nous sinon une surprise, tout du moins un résultat en soi. Elle venait en effet avant les développements théoriques que nous présentons ci-dessous, et qui rendent *a posteriori* les choses plus évidentes.

5.2.4 Le potentiel 9d comme correction au potentiel 5d

Nous avons à présent une surface de potentiel à neuf dimensions dont nous connaissons assez bien la précision. Un merveilleux outil aux applications multiples. Le problème de la dimensionnalité n'en est cependant pas un uniquement pour le calcul et l'ajustement de la surface. Il reste un frein à beaucoup d'applications, au regard de la complexité tant algébrique que numérique. On va donc avoir recours à de nouvelles approximations pour réduire ce nombre de dimensions. L'approximation *rigid body* en est une, et nous verrons tantôt l'éclairage qu'apporte le calcul 9d quant à l'importance du choix des géométries internes sous cette hypothèse. Pour certaines applications, on peut aussi choisir de « geler » certaines coordonnées en en laissant varier une (des) autre(s). C'est ce que l'on a fait dans l'étude de la désexcitation vibrationnelle du mode de pliage (ν_2) de l'eau (section 5.5, annexes E.2.2, E.3.1).

Mais revenons au problème qui nous concerne dans cette section. On veut donc, à l'aide de la correction δ_{9d} , améliorer notre potentiel 5d, mais sans augmenter le nombre de degrés de liberté. Pour ce faire, nous disposons – en plus du potentiel – des fonctions d'onde vibrationnelles de l'eau et de l'hydrogène (celles-là même qui nous ont servi à distribuer les géométries *ab initio* en IS). Dans l'équation fondamentale du *close coupling* (2.37), qui ne contient – rappelons-le – pas d'hypothèses sur la rigidité des molécules, le membre de droite fait intervenir les éléments de matrice du potentiel entre des fonctions ϕ_n , qui sont donc des fonctions de ro-vibration. Si l'on n'étudie que l'excitation rotationnelle, ces éléments de matrice sont diagonaux en vibration. Pour le voir, on peut décomposer le ket $|\phi_n\rangle$ en une partie rotationnelle et une vibrationnelle $|\phi_n\rangle = |\psi_{rot}^{J_n}\rangle \otimes |\psi_{vib}^{\nu_n}\rangle$. On calcule donc des éléments de matrice où J_n et J_i sont différents, mais $\nu_n = \nu_i$. Et on peut donc récrire les éléments de matrice

$$\langle \phi_i | V | \phi_n \rangle = \langle \psi_{rot}^{J_i} | \langle \psi_{vib}^{\nu_i} | V | \psi_{vib}^{\nu_i} \rangle | \psi_{rot}^{J_n} \rangle \quad (5.10)$$

Le terme central n'est rien d'autre que la moyenne du potentiel sur toutes les vibrations internes. C'est là un immense progrès que nous permettent le potentiel 9d et les fonctions d'onde vibrationnelles : on est effectivement en mesure de calculer explicitement cette moyenne ! Introduisons à présent une notation raccourcie :

$$\langle V_{9d} \rangle_\nu \doteq \langle \psi_\nu | V_{9d} | \psi_\nu \rangle = V_{ref} + \langle \psi_\nu | \delta_{9d} | \psi_\nu \rangle = V_{ref} + \langle \delta_{9d} \rangle_\nu \quad (5.11)$$

Avec la formule (5.8), on obtient

$$\langle \delta_{9d} \rangle_\nu = \sum_{p_1 q_1 p_2 p} \sum_{k_H k_b k_s k_a \neq 0000} v_{p_1 q_1 p_2 p}^{k_H k_b k_s k_a}(R) t_{p_1 q_1 p_2 p}(\Omega) \langle T_{k_H k_b k_s k_a} \rangle_\nu \quad (5.12)$$

Pour avoir la moyenne de δ_{9d} , il suffit donc de calculer les moyennes de chaque polynôme de Taylor. Les trois états de l'eau pour lesquels nous calculons ces moyennes ($\nu_2 = 0, 1, 2$) conservent

la symétrie C_{2v} , aussi les moyennes de polynômes avec k_a impair sont-elles théoriquement nulles. Nous l'avons tout de même vérifié numériquement (en calculant explicitement la moyenne), et c'était bien le cas. Considérons un terme de Taylor du premier ordre, l'élongation H-H par exemple. On a

$$\langle T_{1000} \rangle_\nu = \int |\psi_H(r_H)|^2 \frac{r_H - r_H^0}{r_H^0} dr_H = \frac{\left(\int |\psi_H(r_H)|^2 r_H dr_H \right) - r_H^0}{r_H^0} = \frac{\langle r_H \rangle - r_H^0}{r_H^0} \quad (5.13)$$

Cette démonstration se généralise aisément aux autres polynômes du premier ordre. On a ainsi montré que la moyenne d'un tel polynôme est égale au polynôme évalué en la valeur moyenne de la coordonnée correspondante, formule qu'on peut symboliser ainsi (en notation abrégée)

$$\langle T_1(\chi) \rangle_\nu = T_1(\langle \chi \rangle_\nu) \quad (5.14)$$

Notons en outre que comme les fonctions de vibration de l'eau et de l'hydrogène sont indépendantes, cette formule reste aussi vraie pour les polynômes avec $k_H = 1$ et un seul des trois exposants liés à l'eau non nul.

Par ailleurs, à part en faire la moyenne, on peut aussi évaluer notre potentiel 9d aux valeurs moyennes des coordonnées. C'est une autre façon de passer de 9 à 5 dimensions. Ce que la formule (5.14) exprime, c'est que, la différence entre potentiel 9d moyenné et potentiel 9d évalué aux coordonnées moyennes reflète uniquement l'importance des effets de second ordre (tels que $k_H = 2$ ou $k_b + k_s + k_a = 2$).

Avec $\langle \delta_{9d} \rangle$, on a explicitement construit à partir du potentiel 9d une correction 5d au potentiel V_{comp} (formule (3.15)). Grâce à la formule (5.12), on peut comprendre cette correction comme une somme de corrections à chacun des coefficients $v_{p_1 q_1 p_2 p}(R)$ du développement 5d (3.17) :

$$v_{p_1 q_1 p_2 p}(R) \rightarrow v_{p_1 q_1 p_2 p}(R) + \sum_{k_H k_b k_s k_a \neq 0000} v_{p_1 q_1 p_2 p}^{k_H k_b k_s k_a}(R) \langle T_{k_H k_b k_s k_a} \rangle_\nu \quad (5.15)$$

L'importance corrective d'un terme polynomial dépend ainsi à la fois de la valeur du coefficient et de la moyenne du polynôme. Les déformations n'étant pas très importantes dans les modes peu excités que nous considérons, les moyennes de polynômes du premier ordre sont un ou deux ordres de grandeurs plus grandes que pour le second ordre. Et comme nous avons vu à la section précédente que les coefficients du premier ordre sont eux aussi beaucoup plus grands que ceux du second ordre, il en résulte que **la correction $\langle \delta_{9d} \rangle$ est complètement dominée par le premier ordre du développement de Taylor**. Au risque de nous répéter, rappelons l'implication importante de ce résultat : on a que le potentiel moyenné est quasiment égal au potentiel évalué aux géométries moyennes

$$\boxed{\langle V(r) \rangle \simeq V(\langle r \rangle)} \quad (5.16)$$

Pour quantifier, les termes du premier ordre couvrent plus de 90% de la correction. Dans la section suivante (table 5.3), nous illustrerons ceci en quelques points topologiquement intéressants de la surface 5d.

Pour ce faire, il suffira donc de comparer potentiel moyenné et potentiel 9d évalué aux géométries moyennes. Cela donnera explicitement l'importance des termes de second ordre (et plus, s'il y en avait) du développement de Taylor.

5.2.5 Surface explicitement moyennée vs surface moyennée par IS

Nous pouvons à présent revenir sur la question posée concernant l'IS. Toujours dans un souci de validation d'un travail où il y avait moyen de se tromper, mais avant de lorgner vers l'extérieur (autres travaux théoriques, voire expérimentaux), on possède en fait un outil de contrôle interne.

Revenons à l'expression analytique (5.9), et étudions ce qui se passe quand on fait un ajustement 5d de la surface 9d, que nous nommerons fit_{5d9d} .

$$\text{fit}_{5d9d}(R, \Omega) = \sum_{p_1 q_1 p_2 p} u_{p_1 q_1 p_2 p}(R) t_{p_1 q_1 p_2 p}(\Omega) \quad (5.17)$$

On peut donc comparer la surface 5d ainsi obtenue avec la surface explicitement moyennée ($V_{ref} + \langle \delta_{9d} \rangle$). Mais cet ajustement est la moyenne par IS du potentiel 9d :

$$\text{fit}_{5d9d}(R, \Omega) \simeq \langle V_{9d}(R, \Omega, \chi) \rangle_{IS} \quad (5.18)$$

$$= \langle \sum_{p_1 q_1 p_2 p} \sum_{k_H k_b k_s k_a} w_{p_1 q_1 p_2 p}^{k_H k_b k_s k_a}(R) t_{p_1 q_1 p_2 p}(\Omega) T_{k_H k_b k_s k_a}(\chi) \rangle_{IS} \quad (5.19)$$

$$= \sum_{p_1 q_1 p_2 p} \sum_{k_H k_b k_s k_a} t_{p_1 q_1 p_2 p}(\Omega) w_{p_1 q_1 p_2 p}^{k_H k_b k_s k_a}(R) \langle T_{k_H k_b k_s k_a}(\chi) \rangle_{IS} \quad (5.20)$$

On obtient donc une équation sur les coefficients

$$u_{p_1 q_1 p_2 p}(R) = \sum_{k_H k_b k_s k_a} w_{p_1 q_1 p_2 p}^{k_H k_b k_s k_a}(R) \langle T_{k_H k_b k_s k_a}(\chi) \rangle_{IS} \quad (5.21)$$

C'est la même formule que pour la moyenne explicite (5.15). Simplement, la moyenne explicite est remplacée par la moyenne « IS ». Or si nous ne nous sommes pas trompés dans toute la démarche, ces deux moyennes doivent donner à très peu de choses près les mêmes valeurs, puisqu'elles sont faites avec les mêmes fonctions d'onde, une fois implicitement, l'autre fois explicitement. Nos coefficients $u_{p_1 q_1 p_2 p}(R)$ devraient donc être à peu de choses près égaux aux coefficients $v_{p_1 q_1 p_2 p}(R)$ corrigés de (5.15). C'est là un excellent test de toute notre démarche d'ajustement. Après avoir ajusté le potentiel 9d et fait explicitement sa moyenne sur les coordonnées internes, on peut vérifier indépendamment les résultats obtenus en comparant simplement les coefficients résultant de cette démarche à ceux de l'ajustement 5d du potentiel 9d⁴.

La figure 5.4 compare pour deux termes multipolaires ces deux coefficients. Pour les deux coefficients que nous représentons, l'accord est véritablement excellent. Et c'est le cas pour tous les coefficients dominants du potentiel. Quand on monte en p_1 , de petites différences commencent à apparaître, mais l'accord reste très bon. On est même en droit d'être surpris par tant de proximité, vu que le rms de l'ajustement 5d du potentiel 9d est vraiment médiocre. Mais la moyenne obtenue, elle, est donc presque exacte. Toute notre démarche d'ajustement se trouve ainsi validée de A à Z.

5.2.6 Topologie de $V = V_{ref} + V_{cal} + \langle \delta_{9d} \rangle_0$

Comme nous l'annonçons au chapitre 3, la surface obtenue en ajoutant la calibration R12 et la moyenne de δ_{9d} au potentiel 5d est la surface 5d définitive, celle que nous mettons au service de la communauté. Je vais donc m'attarder un peu plus longuement que je ne le fis alors sur les

⁴Pour être exacts, nous ne testons pas la partie angulaire de l'ajustement par ce procédé, mais elle se trouvait déjà validée par la comparaison à (84) et (137).

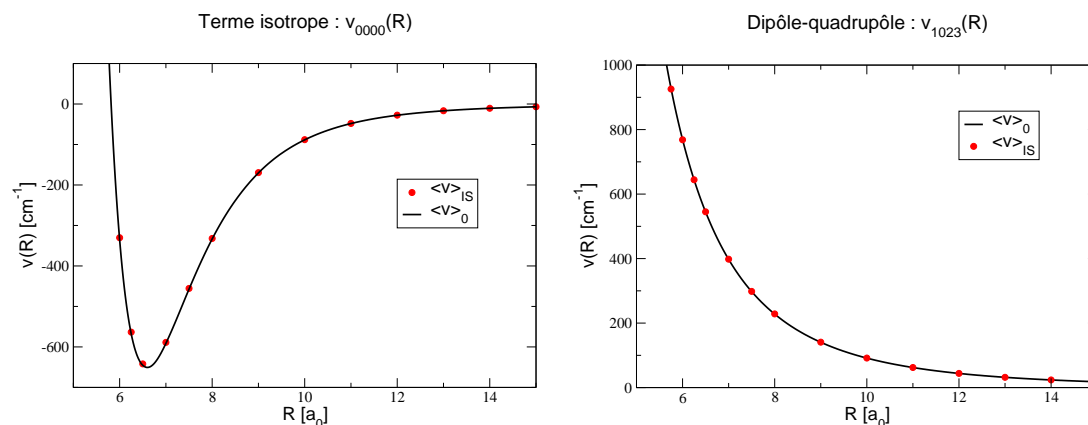


FIG. 5.4 – Comparaison des coefficients obtenus par deux moyennes différentes : un ajustement 5d de la surface 9d ($\langle v \rangle_{IS}$), et une moyenne explicite de l’ajustement 9d ($\langle v \rangle_0$).

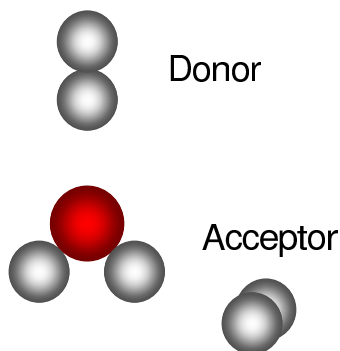
	Hodges <i>et al.</i>	nous r_e	nous $\langle r \rangle_0$	$\langle r \rangle_1$	$\langle r \rangle_2$	expérience r_e
$R(HH)$	1.449	1.400	1.449	-	-	1.401
$R(OH)$	1.8361	1.809	1.8431	1.847	1.851	1.809
HOH angle	104.69	104.22	104.41	105.55	106.85	104.52

TAB. 5.1 – Géométries moléculaires. Les distances sont en a_0 , les angles en degrés. Nos valeurs d’équilibre pour l’eau sont tirées de calculs de minimisation faits au niveau CCSD(T)/cc-pCVQZ (20) (rappel de la table 3.1). Les valeurs expérimentales sont prises de (86) pour l’eau, et (87) pour l’hydrogène. Les géométries moyennes pour le fondamental et les deux premiers états de *bending* sont celles obtenues comme dans la formule 5.13.

aspects topologiques de cette surface. On pourra ainsi juger de l’importance des différentes corrections, mais aussi comparer avec la surface de Hodges *et al.* (84) calculée, elle, aux géométries moyennes.

Pour faire un bref historique de ce système qui a suscité et suscite encore tant de passions, revenons une grosse décennie en arrière. Dès 1994, S. Green et ses collaborateurs (Philips, MacLean, Maluendes) calculaient une surface pour ce système et il en sortait une série d’articles avec discussion sur les symétries, la surface, et les taux de collision (72; 137; 135; 136). Ces travaux étaient d’une qualité remarquable par rapport aux moyens informatiques d’il y a dix ans.

Plus récemment, c’est en 2004 que Hodges *et al.* publiaient une nouvelle surface (84), non pas dans une optique d’application astrophysique – comme c’est le cas pour nous et le fut pour Green –, mais plutôt industrielle : les phénomènes de combustion de gaz, notamment. Ce travail était ainsi présenté comme un prélude à l’étude d’autres partenaires de collision linéaires pour l’eau (N_2, O_2 et CO_2). Cette surface n’est elle aussi « que » 5d, mais calculée aux géométries moyennes théoriques pour l’eau, tirées d’un article de Mas et Szalewicz (112) (l’un des premiers à discuter la pertinence du choix des moyennes linéaires des coordonnées internes comme coordonnées pour la molécule rigide), et expérimentale pour H_2 . La table 5.1 compare leurs géométries aux nôtres. On voit effectivement que leurs valeurs sont très proches de nos valeurs moyennes.

FIG. 5.5 – Géométrie des deux minima de la surface $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$.

Résumons en quelques lignes cet article. Une méthode proche du SAPT est employée, en termes de décomposition du potentiel en contributions (échange, Coulomb, induction, ...), mais moins coûteuse en temps, la *scaled perturbation theory* (SPT). Leur stratégie d'ajustement (pondéré) se révèle elle aussi efficace, avec seulement 60 paramètres pour toute la surface. Ils décrivent ensuite la topologie de la surface (ce à quoi nous nous comparerons), et finissent par le calcul de seconds coefficients de viriel, en bon accord avec les données expérimentales, mais plus précis. Un excellent travail, somme toute. Dans la suite nous nous comparerons donc uniquement aux valeurs de cet article, et pas au travail de Green.

Commençons par un peu de topologie de notre surface, donc. Chose connue depuis plus d'une décennie (174), elle présente deux minima aux environs ou en-dessous de -200 cm^{-1} (plus de précision dans la suite). Leur configuration est donnée sur la figure 5.5. Le minimum principal est rencontré quand la molécule d'hydrogène est sur l'axe z (colinéaire à cet axe), du côté de l'oxygène, à quelque $6 a_0$. Cette configuration est nommée *proton acceptor*, car l'eau accepte un hydrogène de la molécule éponyme. Le minimum secondaire, quelques dizaines de cm^{-1} moins profond, est une configuration en « T », avec le centre de masse de l'hydrogène dans le plan de l'eau, à peu près aligné (juste au-dessus) avec une liaison OH, mais où le bâton H_2 est perpendiculaire au plan de l'eau. Cela se passe aussi aux environs de $6 a_0$. Ce minimum est donc double, vu qu'il y a deux liaisons OH. Cette configuration se nomme *proton donor*, car c'est cette fois l'eau qui « donne » un de ses hydrogènes pour former la liaison. Quantité de points selles ⁵ jalonnent cette surface. Le plus évident est celui reliant les deux minima secondaires ($\theta = \pi, \phi = 0, \theta' = \frac{\pi}{2}, \phi' = \frac{\pi}{2}$). Un autre relie bien entendu les minima principal et secondaire ; c'est celui que nous donnons dans la table 5.3.

La figure 5.6 montre deux coupes de notre surface, où l'on voit les principaux extrema et points selles. Au lieu de représenter le potentiel de Hodges *et al.*, qui est visuellement très similaire, nous montrons à côté une coupe de différences ($V_{us} - V_{Hodges}$). Plus loin, nous discutons des différences fines entre nos valeurs de potentiel et celles de Hodges *et al.*, mais il faut commencer par remarquer la chose suivante. Par deux méthodes de calcul *ab initio* différentes et deux techniques d'ajustement radicalement différentes, nos deux surfaces diffèrent de quelques cm^{-1} à

⁵Pour rappel, un point selle est un point où toutes les dérivées sont nulles, mais dont les dérivées secondes n'ont pas toutes le même signe.

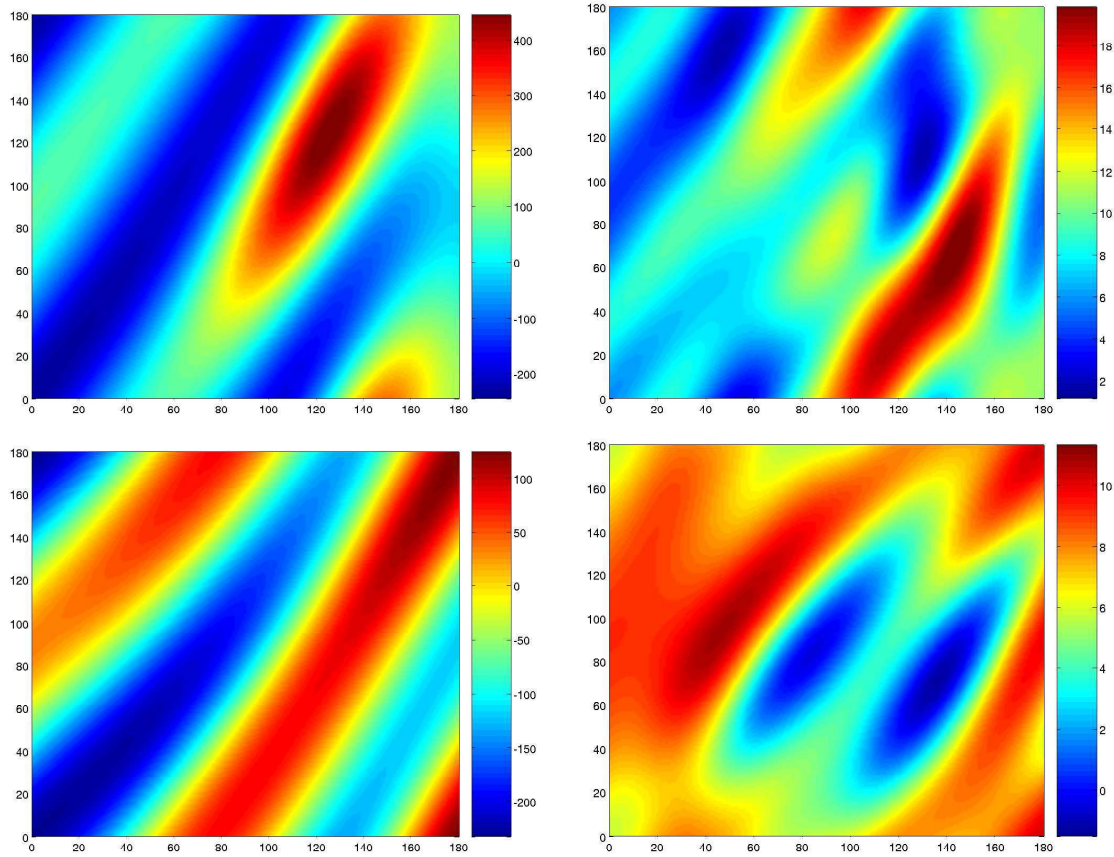


FIG. 5.6 – Coupes du potentiel V en cm^{-1} pour deux configurations, à R fixé. La coupe du haut présente à la distance du minimum principal une coupe en fonction de θ et θ' , l'hydrogène restant dans le plan de l'eau. La coupe du bas laisse aussi varier θ et θ' , mais l'hydrogène reste cette fois parallèle au plan bissecteur de l'eau. Les figures à droite de ces coupes sont les cartes de différence avec le potentiel de Hodges *et al.* ($V_{us} - V_{Hodges}$).

	nous		Hodges <i>et al.</i>	
min 1	(5.82, 0, 0, 0, 0)	-235.14	(5.67, 0, 0, 0, 0)	-240.72
selle 1	(6.18, π , 0, $\pi/2$, $\pi/2$)	-136.40	(6.23, π , 0, $\pi/2$, $\pi/2$)	-141.82
selle 2	(7.22, π , 0, 0, 0)	4.55	(7.22, π , 0, 0, 0)	3.05

TAB. 5.2 – Extrema et points selles, Comparaison entre nos valeurs ($\langle V \rangle_0$) et celles de Hodges *ab initio*.

peine (dans les régions attractives du potentiel). C’est tout de même une solide confirmation de la qualité – ne parlons même pas de la validité – de ces deux approches numérique-théoriques. Par ailleurs, une surface (celle de Hodges *et al.*) est calculée aux valeurs moyennes, quand l’autre est la moyenne d’un potentiel 9d. Or nous avons vu qu’en termes de développement de Taylor, les deux ne diffèrent que par les termes de second ordre et plus. Le peu de différence constaté est donc une confirmation supplémentaire de la domination des termes linéaires (en les géométries internes) du potentiel.

En outre, on constate sur la figure 5.6 et dans la table 5.2 que notre potentiel est quasiment toujours au-dessus de celui de Hodges *et al.*. Les différences proviennent à mon sens essentiellement de deux facteurs :

- l’influence des termes de second ordre en les géométries internes. Cependant, elles n’ont pas de raisons d’être positives plutôt que négatives ;
- une tendance systématique de leur calcul à être trop profond ou du nôtre à ne pas l’être assez. Ils ont fait des calculs CCSD(T) en complément de leurs calculs SPT, et trouvent la même tendance de ce dernier à être plus profond. Ils prétendent pour leur part que le SPT est plus réaliste, car meilleur dans la description de la contribution de dispersion, qui est la composante attractive principale du potentiel intermoléculaire. La seule chose qui puisse dire si une surface est meilleure que l’autre sera donc finalement la comparaison aux expériences. Le calcul précis du spectre de van der Waals du complexe (*vide infra*) et sa comparaison à l’expérience seraient un test beaucoup plus parlant que les seconds coefficients de viriel (calculés par (84)). Ces derniers sont certes un test fin, mais seulement du potentiel isotrope. En effet, ils sont définis comme les coefficients des puissances successives de $\frac{n}{V}$ (avec n la densité et V le volume), quand on fait une correction en forme de développement de Taylor de la loi des gaz parfaits. Ils sont associés à des grandeurs macroscopiques, et sont donc en quelque sorte moyennés sur les orientations des molécules. Ils ne peuvent ainsi pas servir à caractériser les différences d’anisotropie entre deux surfaces.

Finalement, la table 5.3 résume en quelques points l’importance des différentes corrections. La dernière valeur, où δ_{9d} est évalué aux géométries moyennes, est proche de ce qu’ont fait Hodges *et al.*, puisque c’est l’équivalent d’un calcul 5d aux géométries moyennes. Deux résultats importants sont à retenir de cette table. D’une part, les corrections $R12$ et $\langle \delta_{9d} \rangle$ sont toutes deux de l’ordre de 5 à 10 %. D’autre part, la moyenne de δ_{9d} et δ_{9d} évalué aux valeurs moyennes sont très peu différents, ce qui est cohérent avec le peu de différence observé entre nous et Hodges, et cette dépendance quasi-linéaire du potentiel en les géométries internes.

¹Elles diffèrent en ceci des valeurs données dans la table I de E.2.2, qui sont des valeurs *ab initio* pour 5d+R12 en r_e et $e < r < 0$.

	5d seul		$5d + R_{12}$	
	$(R, \theta, \phi, \theta', \phi')$	V	$(R, \theta, \phi, \theta', \phi')$	V
Min 1	(5.90, 0, 0, 0, 0)	−209.09	(5.83, 0, 0, 0, 0)	−223.89
Min 2	(6.10, 119.5, 0, 90, 90)	−182.96	(6.05, 120, 0, 90, 90)	−193.44
Saddle min	(6.5, 40, 0, 62, 90)	−25.24	(6.37, 40, 0, 61, 90)	−33.19
	$5d + R_{12} + < \delta_{9d} >$		$5d + R_{12} + \delta_{9d}(\bar{\chi})$	
	$(R, \theta, \phi, \theta', \phi')$	V	$(R, \theta, \phi, \theta', \phi')$	V
Min 1	(5.82, 0, 0, 0, 0)	−235.14	(5.82, 0, 0, 0, 0)	−235.88
Min 2	(6.07, 119, 0, 90, 90)	−199.40	(6.06, 119, 0, 90, 90)	−201.98
Saddle min	(6.38, 40, 0, 61, 90)	−34.26	(6.37, 40, 0, 61, 90)	−34.19

TAB. 5.3 – Extrema et points selles, valeurs pour les différentes corrections. Toutes les valeurs données ici sont celles des ajustements des différentes corrections ¹.

5.2.7 Synthèse : choix des géométries internes pour les calculs *rigid body*

Dans la section précédente, nous sommes beaucoup attardés sur la comparaison entre notre surface, moyennée sur les vibrations internes des molécules, et celle de Hodges *et al.* (84). La raison est que ce n'est pas seulement d'une comparaison de surface de potentiel dont il s'agit, mais d'une confirmation de nos résultats numériques et théoriques concernant le choix des géométries internes, un des principaux résultats de cette thèse. Dans la présente section, nous allons retracer plus précisément l'historique du choix des géométries internes ou plutôt, celle des résultats qui nous confortent dans l'idée qu'au moins pour des calculs de collisions élastiques en vibration, le bon choix de géométries est celui des géométries moyennes.

Mettons-nous en situation. Nous voulons calculer une surface *ab initio* d'interaction entre deux molécules, mais ne pouvons pas nous passer de l'hypothèse rigide, pour des raisons de coût de calcul. C'est effectivement encore le cas pour la plupart des calculs, actuellement. Du moment qu'on fige les molécules, la question se pose inéluctablement : quelles géométries internes choisir ? Si l'on ne présuppose aucune application particulière de notre surface, notre logique de physicien nous met sur la voie de la minimisation de l'énergie. Dans l'hypothèse où nos molécules n'interagissent pas trop violemment, on choisit donc assez naturellement les géométries qui minimisent l'énergie interne de chacune des molécules, isolée. Bien sûr que l'interaction rend cette minimisation approximative ; les conformations optimales se trouvent modifiées par la présence d'un partenaire. C'est néanmoins le meilleur choix que l'on puisse faire, semble-t-il, à l'ordre zéro de perturbation.

Mais revenons dans notre peau d'astrophysicien, et voyons que nous voulons calculer des taux de collision, ou – qui peut le plus peut le moins – reproduire le spectre ro-vibrationnel de nos molécules. Pour ce qui est des taux de collision, nos résultats sont clairs. Si le potentiel dépend quasiment linéairement des coordonnées internes, comme c'est le cas pour H_2O-H_2 , le meilleur choix est les coordonnées moyennes (au sens linéaire). Pour certains systèmes, notamment où les molécules ont des modes de vibrations peu énergétiques, il se pourrait que cette dépendance ne soit pas du tout linéaire.

Avant de faire ce choix de géométries, il faut donc s'assurer de quelque façon de cette dépendance. Pour ce faire, nul besoin comme nous le fîmes d'avoir une surface non rigide complète, quelques points peuvent suffire. Pour construire leur nouvelle surface $CO-H_2$ (92), nos collabo-

rateurs polonais, par exemple, ont calculé quelques points en déformant H_2 ou CO . Cela leur a permis de vérifier que le potentiel dépendait quasiment linéairement des coordonnées internes, sur un très vaste domaine de déformation. On sait alors que pour des calculs de taux de collision, le bon choix serait de prendre les géométries moyennes (ce que nous avons fait dans E.4.1).

Qui plus est, ceci vérifié, la connaissance du potentiel en trois géométries internes par coordonnée interne (r_e^M , et $r_e^M \pm h$) pour chaque orientation relative des molécules suffit à construire tout un potentiel où la molécule M se déforme tant qu'elle veut.

Nos collaborateurs polonais se sont déjà penchés à plusieurs reprises sur ma question des géométries moyennes. Comme nous le mentionnions, Hodges *et al.* (84) se basaient sur un article sur le dimère de l'eau de Mas et Szalewicz (112) pour le choix de leurs géométries internes. C'était effectivement l'un des premiers articles à plaider pour l'option géométries moyennes à la place des géométries d'équilibre, à une époque où quasiment tous les calculs *ab initio* se faisaient encore aux géométries d'équilibre. Ils constataient notamment qu'indépendamment de la méthode *ab initio*, l'énergie de liaison était plus forte avec les valeurs moyennes. Par ailleurs, leur argument était que dans la plupart des expériences, on mesure des propriétés de molécules qui sont dans leur état vibratoire fondamental, et qu'en moyenne dans le temps leurs coordonnées internes sont donc celles obtenues par une moyenne sur cet état, justement.

Plus récemment, dans un article sur le complexe Ar-HF de Jeziorska *et al.* (93) (dont Szalewicz et Jankowski sont co-auteurs), ils font explicitement des calculs avec différentes valeurs moyennes des coordonnées (linéaire, quadratique, cubique, $1/r^2$). Ils montrent théoriquement et par le calcul que toutes ces moyennes sont largement meilleures que r_e pour toutes les comparaisons à l'expérience : spectroscopiques, collisionnelles, calculs en phase condensée. Du côté du spectre ro-vibrationnel, c'est la moyenne cubique qui donne les meilleurs résultats. Ils ne donnent hélas pas d'explication à cela. Ils concluent que la moyenne linéaire est aussi un très bon choix, spécialement pour les phénomènes de basse énergie c'est-à-dire, pour eux, jusqu'à quelques centaines de cm^{-1} . Et c'est bien souvent le cas pour nous, en tout cas lorsque nous ne considérons pas les états vibrationnels des molécules.

5.3 Le complexe de van der Waals

5.3.1 Motivations

Evidemment, et bien qu'ils soient parfois utilisés à ces fins, les calculs de surfaces de potentiel intermoléculaires ne sont pas uniquement motivés par la connaissance de taux de collision ro-vibrationnels. Un autre vaste champ d'application auquel nous avons déjà brièvement fait allusion est le calcul des états liés de van der Waals (vdW). Les potentiels présentant en général un ou plusieurs minima, les molécules peuvent sous certaines conditions s'orienter favorablement et former ainsi une super-molécule liée non pas chimiquement, mais faiblement par le potentiel. Cette super-molécule présente alors, tout comme une molécule normale, des modes de vibration propre radiaux (élongation, ou *stretching*) et transversaux (pliage, ou *bending*) – nomenclature à ne pas confondre avec les modes propres des molécules elles-mêmes. On peut aussi étudier la rotation du complexe dans son ensemble.

Mais revenons à notre système favori. Comme nous l'avons laissé entendre à la section précédente, l'étude du complexe de van der Waals $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ trouve sa principale motivation dans une éventuelle validation expérimentale de la surface. Notre étude est basée sur pas mal d'approximations, nous le verrons, et n'est en principe qu'un préambule à des calculs plus précis à faire

dans le cadre du réseau *Molecular Universe*, par l'équipe néerlandaise d'Ad van der Avoird. Si l'on arrivait à prédire une spectroscopie de van der Waals, elle pourrait éventuellement être vérifiée par une expérience (toujours en Hollande, à Neijmegen ?). En l'état actuel des choses, rien n'est encore fait sinon notre étude, cependant. Aussi n'est-il pas vain de présenter les quelques résultats préliminaires obtenus.

Du côté de la bibliographie, V. Buch (32) s'attaquait déjà à la question en 1992. Elle ne disposait hélas pas d'une bonne surface de potentiel, puisque même sa topologie était erronée (elle avait 3 minima au lieu de deux). Mais sa méthode était plus sophistiquée que ce que nous ferons. Elle avait un modèle à deux dimensions (le plan de l'eau), utilisant la diffusion Monte Carlo, et elle avait traité le problème en faisant ou en ne faisant pas tourner l'eau. Les inconvénients de sa méthode sont d'une part qu'elle négligeait les mouvements hors du plan et, d'autre part, que seulement les états fondamentaux sont facilement trouvés. Or l'intérêt de notre étude réside précisément dans l'existence probable d'états liés excités. Dans la suite, nous nous comparerons donc essentiellement à ce travail.

5.3.2 Méthode et modèle

Pour déterminer la spectroscopie vdW du complexe je ne me suis donc pas lancé dans la connaissance d'un code vdW, tel que BOUND (89), qui aurait pris plus de temps et n'était pas un but principal de ma thèse. A la place, nous avons commencé par développer un algorithme de résolution d'équation de Schrödinger stationnaire unidimensionnel. Cet algorithme est donné et discuté en annexe car légèrement en marge du sujet de la thèse, mais est cependant très intéressant. J'en recommande donc la lecture à qui s'intéresse aux questions d'algorithmique.

Notre algorithme n'étant qu'à une dimension, on va chercher à faire des approximations pour découpler les différentes dimensions de notre problème, et en faire une somme de contributions à une dimension. Soyons honnêtes dès le départ, cela n'a pas de prétention au niveau de la précision, mais nous donnera quelques informations intéressantes.

Première étape dans la réduction de la dimension. On n'étudie pas directement les vibrations internes des molécules, aussi nous plaçons-nous aux géométries moyennes. Ceci est à peu de choses près équivalent à la correction moyennée, mais nous permettra une généralisation plus directe à la molécule D_2 (qui a certes peu de chance d'être observée dans une source astrophysique, mais n'est pas dénuée d'intérêt pour autant).

Seconde étape. Nos molécules, lorsqu'elles forment un complexe, ne sont plus des rotateurs libres, et il faut trouver un moyen pas trop fumeux tout de même de décrire certains mouvements propres des molécules. Nous avons donc choisi de ne pas faire tourner l'eau, quand l'hydrogène n'a été regardé que dans ses deux états fondamentaux de rotation, $J=0$ (para) et $J=1$ (ortho). Conscients que ces états sont modifiés en présence de l'eau, il était important d'un point de vue qualitatif de garder ces deux formes bien dissociées, car elles sont (d'un point de vue astrophysique) quasiment comme deux molécules différentes. Le para H_2 sera donc simplement une boule, sans aucune orientation favorisée. L'ortho H_2 peut prendre deux formes, mais nous n'avons gardé que celle ressemblant à une quille, avec une orientation préférentielle.

Troisième étape. Où chercher des états de van der Waals ? Intuitivement, on se dit que s'il existe des états localisés, ils doivent se trouver dans les régions minimales du potentiel, et que ce puits de potentiel doit être suffisamment profond pour garder ces états localisés. Bien que nous ayons regardé aux environs des deux minima de notre surface, seuls les résultats trouvés au minimum principal sont suffisamment fiables pour valoir la peine d'être exposés. Les résultats obtenus au minimum secondaire ne serviront que de confirmation pour la non-localité des certains

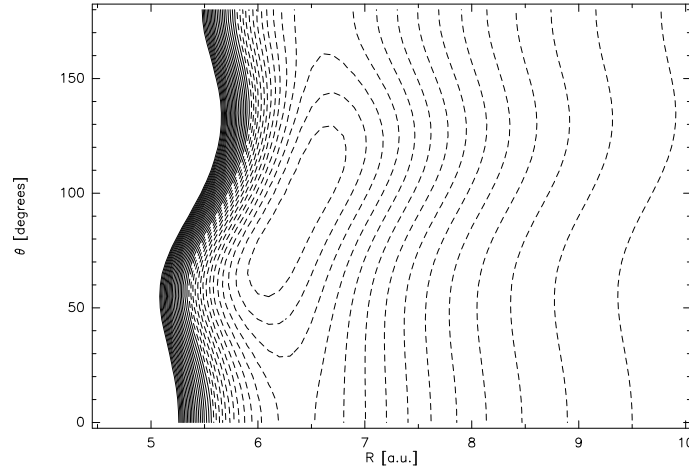


FIG. 5.7 – Coupe de la surface $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ moyennée sur l'état de rotation $j = 0$ de H_2 . La coupe est faite dans le plan de l'eau. Les équipotentiels sont espacés régulièrement de 5 cm^{-1} . La première ligne pleine est l'équipotentielle $V = 0$. Le puits de ce potentiel vaut $\sim -78.7 \text{ cm}^{-1}$.

états trouvés au minimum principal.

Par ailleurs, il convenait d'orienter notre ortho H_2 . Nous l'avons logiquement placé dans la conformation minimale, où la « quille » pointe toujours vers le centre de masse de l'eau.

Ceci fait, il nous reste trois degrés de liberté. Un degré de *stretching* (R variable, $\theta = 0$) et deux de *bending* (R fixe, θ variable et $\phi = 0$ ou $\pi/2$). Pour pouvoir traiter séparément ces trois modes, on doit encore faire une hypothèse d'échelle, qui est que l'énergie de *stretching* (E_s) sera nettement plus importante que celles de *bending* (E_{b1} et E_{b2}). On peut ainsi traiter ces modes comme une perturbation et considérer que l'on a trois oscillateurs anharmoniques découplés. Il conviendra bien évidemment de vérifier cette hypothèse *a posteriori*. Pour chaque degré de liberté, on a ainsi construit un potentiel 1d que nous avons mis en entrée de notre algorithme de Krylov. L'état final que nous trouverons aura pour énergie la somme des énergies dans les trois directions, $E = E_s + E_{b1} + E_{b2}$. Voilà le tableau posé ; voyons ce que nous donne de cette modélisation rustique.

5.3.3 Résultats

para H_2 ($j=0$)

Sur la figure 5.7, nous présentons une coupe dans le plan de la surface $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ moyennée sur l'état para de H_2 . Cette moyenne aplanit grandement la surface, et même la topologie se trouve changée. Le minimum principal devient un point selle, et c'est aux environs du minimum secondaire de la surface 5d que l'on retrouve le minimum de cette nouvelle surface. Avant de faire des calculs d'états de vdW, on peut faire une approximation d'oscillateur harmonique à 2d dans le puits, et on trouve par un calcul d'ordre de grandeur que s'il y a un état lié, il le sera très peu. Et effectivement, si nous avons trouvé un état vers $\theta = 0$, les calculs complémentaires que nous avons faits au minimum secondaire donnent un état très ressemblant en forme et en énergie, avec l'état au minimum secondaire légèrement plus lié. Ceci nous laisse supposer que ces deux états n'en sont en fait qu'un, délocalisé, avec une plus forte probabilité de présence aux

environs des hydrogènes de l'eau. Pour sa part, Buch trouvait dans ce cas (figure (b) de (32)) que la région de l'oxygène n'était carrément pas peuplée. Ceci provient sûrement du fait que son minimum principal n'était pas assez profond. L'état que nous trouvons est entre 25 et 30 cm^{-1} sous la dissociation, ce qui est moins lié que l'état de Buch pour cette conformation.

ortho H_2 ($j=1$)

L'ortho H_2 n'étant pas isotrope, il est impossible de faire une moyenne de la surface sur un tel état, comme nous avons pu le faire pour le para H_2 . Mais c'est plus grave que cela, car dès que nous nous éloignons d'une conformation connue, nous ne pouvons plus savoir comment notre ortho H_2 va s'orienter. C'est cela qui nous pousse à nous concentrer sur le minimum principal, et ne pas tirer de conclusions autres que qualitatives du minimum secondaire.

Nous trouvons deux états liés au minimum principal. Ils sont présentés sur la figure 5.8. Dans la table 5.4, nous donnons les énergies totales de ces états, décomposées en contributions radiales et de *bending*. L'état fondamental est très lié, et son énergie totale est environ 50 cm^{-1} sous la dissociation. Ce n'est pas loin des 53 cm^{-1} de (32) pour la même situation, même si la proximité numérique est légèrement fortuite. On voit que les énergies de *bending* sont effectivement plus petites que celles radiales, mais tout de même pas d'un ordre de grandeur. Cela veut dire que notre approche de découplage des trois degrés de liberté est limitée, dans ce cas. Le point radicalement nouveau est la présence du second état excité. Celui-là est très peu lié. Nos calculs au minimum secondaire nous laissent penser qu'il est complètement délocalisé autour de l'eau, mais quand même lié.

Notons finalement que lorsqu'elle laissait tourner librement son eau dans le complexe, V. Buch (32) trouvait un seul état complètement délocalisé. La réalité doit se situer entre cette version et notre version statique : l'eau bouge certainement, mais sa rotation n'est certainement pas celle de la molécule libre. Ce qui est intéressant avec les deux états que nous trouvons, c'est

H_2	radial p./d.	$\phi = 0$ p.	$\phi = 90$ p.	total p.
E_D	120			
E_0	47/73	10	11	68
E_1	102/18	5	5	112

TAB. 5.4 – Énergies radiales et transverses des deux états liés, en cm^{-1} . « p. » sont les énergies au-dessus du puits de potentiel correspondant, « d. » est l'énergie de dissociation.

la possibilité d'une transition. Selon ces calculs préliminaires, l'énergie de transition devrait se situer aux environs de 45 cm^{-1} . En termes de fréquence, c'est 1.35 THz, ou encore 222 μm . Cela tombe donc dans une des bandes d'observations du HSO. Bien que cela semble peu probable, ce serait un résultat intéressant que de telles transitions soient observées.

5.4 Isotopes

Comme nous l'expliquions au chapitre 2, les surfaces construites sous l'hypothèse de Born-Oppenheimer ne dépendent pas de la masse des noyaux. Ainsi, une surface calculée pour un complexe serait valable aussi pour toutes les combinaisons isotopiques de ce système, n'était le problème des coordonnées internes. En d'autres mots, si l'on substitue par exemple un atome de deutérium à un atome d'hydrogène dans notre système H_2O-H_2 , mais sans changer en rien les

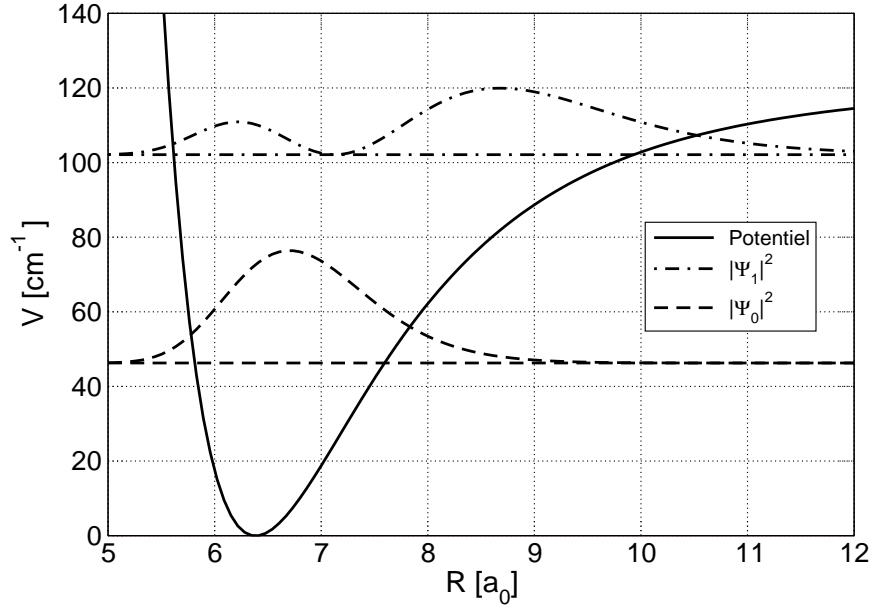


FIG. 5.8 – Etats de vdW au minimum principal, pour le problème radial. Le potentiel a été rehaussé de l'énergie du puits.

coordonnées internes, le potentiel reste identique. Cela signifie donc que si l'on a un potentiel non *rigid body*, il décrit aussi tous les isotopes du système.

C'est là un autre champ d'application que nous ouvre notre surface 9d. Je dirai même que c'est une des justifications d'un calcul aussi complexe. L'eau étant une molécule non seulement intéressante, mais très abondante, ses isotopes, et surtout HDO, ont de fortes chances d'être eux aussi observés grâce à Herschel. Ils peuvent même servir, comme les astronomes ont coutume de le faire, à contraindre les conditions physiques d'un milieu lorsque l'observation de la molécule-mère (ici, l'eau) ne fournit pas d'information, car elle y est trop abondante et sature le signal. Il est donc important d'avoir des taux de collision aussi avec HDO. Comme cela requiert un calcul de surface non *rigid body*, il y a fort peu de systèmes pour lesquels de tels taux sont connus précisément. La méthode la plus courante est alors de prendre simplement les mêmes taux, quel que soit l'isotope. Notons tout de même qu'avec le potentiel d'interaction de l'eau avec l'hélium, S. Green (71) avait recalculé des taux pour HDO.

Le problème, en plus des géométries internes, c'est que si le potentiel ne dépend pas des masses des noyaux, la dynamique de collision, elle, en dépend fortement. Le formalisme de collision est central, rappelons-le, et cela suppose que le système de coordonnées principal a son origine au centre de masse de l'isotopologue, qui n'est pas à la même position que celui de l'eau (à géométrie interne fixée, s'entend). De plus, les fonctions de base du potentiel doivent être les fonctions propres de rotation. Et pour que les harmoniques sphériques restent les fonctions propres de l'isotopologue, il faut encore faire une rotation des axes (dans le plan de la molécule), en sorte que les nouveaux axes soient les axes d'inertie de l'isotopologue.

Pour l'eau, nous avons fait les calculs et programmé ces transformations de coordonnées, et elles sont données de façon générique dans l'annexe C.5.

Venons-en au cas de l'eau, donc. Dans un premier temps, on veut calculer des taux de

collision rotationnels. On va donc se contenter d'un potentiel 5d. Et la question de se poser inéluctablement : quelle approximation choisir ? S'il serait plus simple de prendre la valeur du potentiel 9d aux géométries moyennes de l'isotope, il est plus rigoureux et plus précis de faire la moyenne du potentiel sur les fonctions d'onde de vibration de l'isotopologue.

Hélas, ces deux approches n'ont pas pu être investiguées plus en détail pendant cette thèse. Il est néanmoins selon moi d'une grande importance que des taux de collision soient calculés pour HDO et D_2O , pour les motifs exposés plus haut. Il serait vraiment bête de ne pas profiter pleinement de la surface 9d pour cette application des plus pertinentes.

5.5 Désexcitation vibrationnelle de l'eau : modèle du *rigid bender*

Comme je l'ai laissé entendre précédemment, les calculs intégralement quantiques ne sont pas encore à l'ordre du jour pour un système d'une telle complexité. D'une part les équations de dynamique collisionnelle ne sont nulle part dans la littérature, et d'autre part, les temps de calculs sont pour l'instant prohibitifs. Une approche mixte, quantique en vibration et utilisant l'IOS en rotation (VCC-IOS) aurait pu être envisageable, mais n'est pas encore faite non plus.

En attendant, nous pouvons tout de même profiter de ce magnifique outil qu'est notre surface 9d pour au moins défricher le terrain. Nous avons donc entrepris une étude dynamique incluant les vibrations, mais simplifiée. Nous n'avons gardé que l'angle de pliage comme coordonnée interne variable, les autres étant gelées à leur valeur effective rotationnelle (voir section 2.2.6). La dynamique de collision a ensuite été traitée de façon classique, par la méthode MCQCT présentée au chapitre 2.

Pour ces calculs de collision classique, il fallait non seulement le potentiel, mais aussi sa dérivée par rapport à toutes les coordonnées mobiles, la dynamique étant hamiltonienne. Comme cela pourrait toujours servir ultérieurement, nous avons calculé analytiquement et numériquement les dérivées par rapport à toutes les coordonnées. Les développements analytiques correspondants se trouvent dans l'annexe C.2.

5.5.1 Résultats

Cette étude de la désexcitation collisionnelle de $\nu_2 = 1$ est principalement le travail d'Alexandre Faure et Laurent Wiesenfeld. Elle a donné lieu à deux articles donnés en annexe. Je ne vais pas ici retracer l'ensemble des résultats présentés dans ces manuscrits, mais simplement en donner un résumé (en français).

Dans le premier (annexe E.2.2), nous calculons les taux de désexcitation de 1 vers 0 et de 2 vers 1 dans une gamme de températures comprises entre 500 et 4000 K. Pour le potentiel de pliage⁶, nous avons pris la forme de Wu *et al.* (173), qui reproduit précisément notre potentiel. On montre que nos taux sont compatibles avec la seule donnée expérimentale disponible, un point à 295 K (175). Par ailleurs, nos résultats sont un bon ordre de grandeur plus grands que les taux utilisés jusqu'alors par les astronomes (67), qui sont basés sur une loi empirique déduite de mesures dans des tubes à choc sur des diatomes (124). On trouve par ailleurs que les états de rotation jouent un grand rôle dans les taux obtenus, ce qui laisse supposer qu'un traitement basé sur l'approximation soudaine, tel le VCC-IOS pourrait ne pas marcher dans le cas de molécules

⁶Une forme analytique est nécessaire pour la dynamique de collision.

ayant de grandes constantes rotationnelles, comme c'est le cas ici. Des traitements plus raffinés, tel le VCC-CS, pourraient s'avérer nécessaires pour obtenir des taux précis dans ce cas, et surtout à basse température. C'est là l'aspect plus prédictif de notre travail.

Dans le second (annexe E.3.1), nous nous focalisons beaucoup plus sur la dynamique de collision, et montrons de façon semi-qualitative la dépendance des sections en la rotation de l'eau, à une unique énergie de collision de 3500 cm^{-1} . L'excitation rotationnelle initiale favorise nettement les sections totales (sommées sur la rotation)⁷ de désexcitation vibrationnelle. On observe par ailleurs une très forte dépendance de ces sections en l'orientation du moment angulaire de l'eau, ce qui montre le rôle-clé du caractère asymétrique de l'eau. Là aussi, on réaffirme que la méthode quantique VCC-IOS sous-estimera notablement les sections rovibrationnelles inélastiques.

5.6 Matrice de couplages vibrationnels

De même que nous avons défini la moyenne du potentiel dans un état vibratoire (ou, de façon équivalente, celle de δ_{9d}), il n'est pas interdit de "sandwicher" le potentiel entre deux états différents. On obtient alors la matrice de couplage vibrationnel. Cette matrice est surtout nécessaire dans le cadre d'un calcul de collision quantique avec (dés)excitation vibrationnelle, où rotation et vibration seraient découplées (VVC-IOS, par exemple). C'est donc plus dans une optique de calculs à venir que nous la présentons ici. Comme pour le potentiel, cette matrice est disponible en tout point de l'espace 5d, et pourra servir le jour où de tels calculs seront entrepris. Ceci dit, une étude préalable de ces couplages peut nous renseigner *a priori* sur leur intensité et leur topologie, et ainsi fournir une description plus intuitive de ce qui se passe. Tout comme la connaissance de la topologie d'un potentiel peut aider à comprendre certains comportements collisionnels (du moins dans le formalisme classique).

Comme seule la partie du potentiel dépendant explicitement des coordonnées intramoléculaires peut induire de tels couplages, on a

$$\langle \psi_\nu | V_{9d} | \psi_{\nu'} \rangle = V_{5d} \delta_{\nu\nu'} + \langle \psi_\nu | \delta_{9d} | \psi_{\nu'} \rangle \quad (5.22)$$

Le potentiel 5d ayant déjà été étudié, on ne regarde ici que le second terme. On voit notamment que les éléments diagonaux de ce terme ne sont autres que les différentes moyennes du potentiel dont nous parlions plus haut. Dans notre cas, cette matrice se réduira à une fonction des 5 coordonnées intermoléculaires. On peut en extraire des coupes bidimensionnelles qui nous informeront sur l'intensité des couplages, ainsi que leur topologie. Les états vibrationnels dont nous disposons sont toujours les trois premiers états de pliage de l'eau ($\nu_2 = 0, 1, 2$). On obtiendra donc après calcul une matrice 3×3 symétrique. Nous donnons dans la figure 5.9 un exemple de coupe bidimensionnelle de cette matrice avec seulement R et θ variables, les autres coordonnées étant fixées. D'autres coupes avec des choix différents de couples de variables ont été faites, et les informations que nous discutons sur l'exemple proposé sont de nature générale.

Commençons par regarder les termes diagonaux. Leur allure générale est très similaire d'un terme à l'autre. On voit simplement le minimum se déplacer à gauche et s'intensifier quand ν_2 augmente. Si l'on se rappelle la discussion sur les minima de la surface globale, on voit que le minimum du terme $\nu_2 = 0$ coïncide parfaitement avec la position du minimum secondaire. On sait par ailleurs que lorsque l'eau est excitée en pliage, la position moyenne de ses atomes d'hydrogène est plus haute (l'angle est plus ouvert), et donc le minimum de la surface se trouve

⁷ $\sigma_{tot}(E_c, \{J, \nu_2 = 1\} \rightarrow \{\nu_2 = 0\}) \doteq \sum_{J'} \sigma(E_c, \{J, \nu_2 = 1\} \rightarrow \{J', \nu_2 = 0\})$, où E_c est l'énergie de collision.

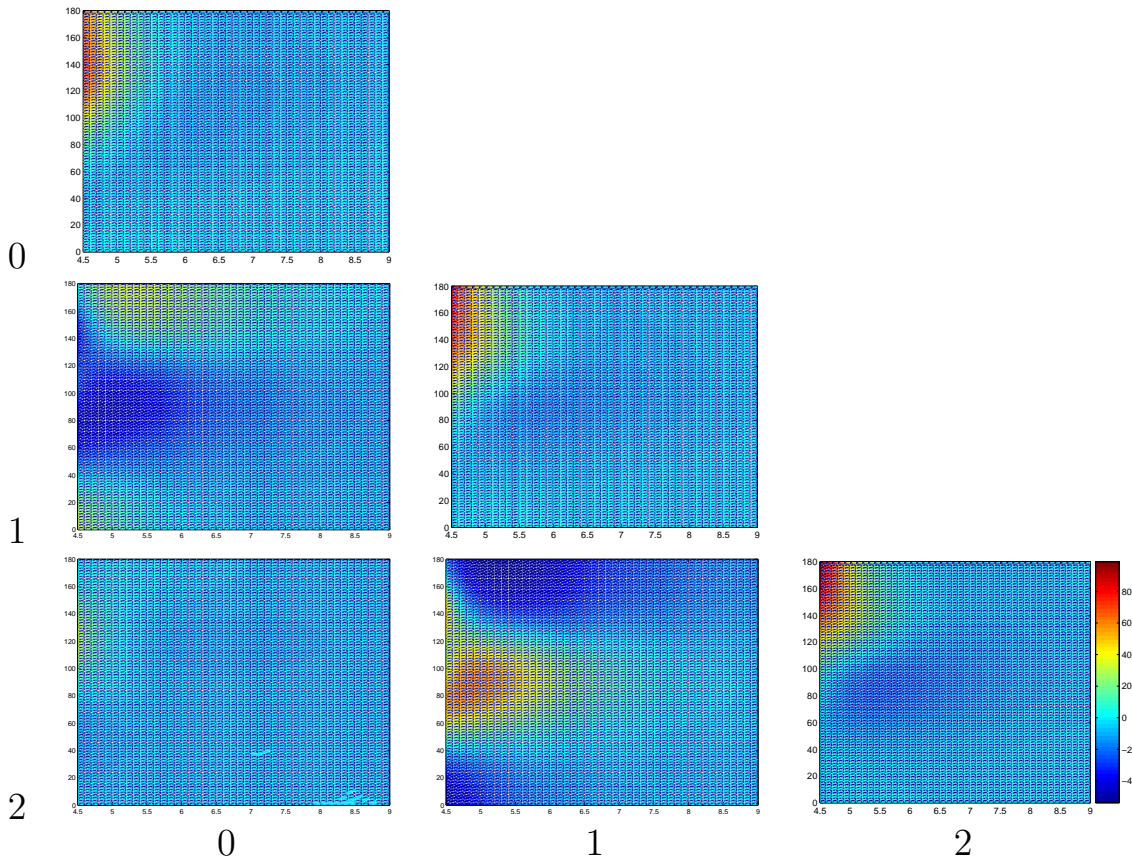


FIG. 5.9 – Coupe bidimensionnelle de la matrice de couplage pour la configuration $\phi = 0$, $\theta' = \frac{\pi}{2}$, $\phi' = \frac{\pi}{2}$. Le centre de masse de l'hydrogène est ainsi dans le plan de l'eau, mais la molécule elle-même est perpendiculaire à ce plan. Les abscisses représentent R en unités atomiques, les ordonnées θ en degrés. Les couplages sont en cm^{-1} . Les valeurs de ν_2 sont aussi rappelées.

lui aussi décalé vers le haut (d'où un θ plus petit).

Ensuite, le terme 0-2 est très petit, ce qui est naturel. On s'attend effectivement à ce que le terme δ_{9d} , vu son amplitude et la dominance des termes de Taylor d'ordre 1 dans son ajustement, induise préférentiellement des transitions avec $\Delta\nu = 1$. Les termes sous-diagonaux 0-1 et 1-2 sont quant à eux très ressemblants, au signe près. Il est difficile de donner une interprétation au signe de ces couplages. Plutôt, on remarquera qu'ils sont intenses aux points de symétrie particulière (au-dessus de l'oxygène ou entre les deux hydrogènes) et à la même "latitude" que les termes diagonaux, c'est-à-dire à proximité d'un des hydrogènes de l'eau, un peu plus haut. L'extrapolation de cette analyse à la dynamique de collision n'est pas triviale, mais on sait déjà que les sections de transitions 1-2 et 2-1 ont de bonnes chances d'être proches des 0-1 et 1-0, respectivement. Expérimentalement, Zittel et Masturzo (175) trouvent pour des collisions entre H_2O et H_2O ou Ar que les taux de désexcitation (sommés sur la rotation) 2-1 sont environ deux fois plus grands que les taux 1-0.

5.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons appris beaucoup de choses. Un des principaux enseignements concerne le choix des géométries internes. Si quelques auteurs avaient déjà statué empiriquement ou théoriquement sur le choix des géométries moyennes, c'est je crois la première fois qu'on le démontre sur un système aussi complexe en faisant explicitement les moyennes. Le choix de l'IS s'est aussi révélé une bonne stratégie, un moyen de validation interne très satisfaisant.

Un autre aspect positif est la possibilité d'étudier les phénomènes ro-vibrationnels. Nous avons mené quelques études préliminaires donnant lieu notamment à deux publications (annexes E.2.2, E.3.1), et il y a encore foule de façons d'utiliser notre potentiel pour calculer toutes sortes de taux.

D'un autre côté, certaines choses sont encore en suspens dont il est dommage qu'elles ne se soient pas faites pendant ma thèse. J'espère cependant qu'elles seront menées à bien rapidement, car c'est d'une grande importance. Le premier est la validation expérimentale de notre surface, par calcul (plus précis que notre étude préliminaire) des états liés de vdW et comparaison à des mesures. Un autre point sont les isotopes, pour lesquels seul un travail préliminaire a été effectué, mais qu'il serait carrément absurde de ne pas traiter, alors qu'on dispose avec notre surface 9d d'un merveilleux outil pour le faire.

*Come non cadere in ginocchio davanti l'altare della
certezza?*

UMBERTO ECO
Il pendolo di Foucault

Chapitre 6

Conclusion et perspectives

Nous donnons dans ce chapitre d’abord une synthèse des principaux résultats de cette thèse. Si les aspects astrophysiques du travail ont pu parfois n’être plus présents qu’en filigrane au cours des précédents chapitres, cette conclusion sera l’occasion d’un retour aux sources : nous mettrons spécialement l’accent sur les implications astrophysiques des résultats. Dans la seconde partie du présent chapitre, nous évoquerons les perspectives de ce travail de thèse.

6.1 Synthèse des résultats de la thèse

Du point de vue des aspects méthodiques, de bonnes avancées ont été faites durant ce travail de thèse concernant les aspects de précision des calculs de surfaces, ajustements et calculs de collision.

Par ailleurs, nous avons pu fournir à la communauté astrophysique une certaine quantité de données microphysiques, que ce soient des surfaces de potentiel, ou même directement des taux de collision. Ceux-ci sont soit des réactualisations (CO-H_2), soit des taux inexistantes jusqu’alors ($\text{HC}_3\text{N-H}_2$, $\text{H}_2\text{O-H}_2$ rovibration).

Commençons par un rappel des résultats d’ordre général. Un premier constat est que malgré le décuplement des puissances de calcul et à l’exception de ceux rappelés ci-dessus, nos résultats ne sont pas une révolution, mais plutôt une évolution par rapport à ce qu’avaient pu faire Green ou d’autres il y a une décennie et plus. Les valeurs des taux changent, tendent vers une meilleure précision, mais le changement ne dépasse généralement pas quelques dizaines de pourcents. C’est à la fois décevant et rassurant. Décevant, car de gros efforts sont consentis pour un changement pas radical. Rassurant aussi, car cette tendance à l’évolution plutôt qu’à la révolution nous conforte dans l’idée que nous nous approchons de plus en plus d’un optimum de précision. Aussi est-il normal que le gain de précision soit de plus en plus difficile : on tend semble-t-il vers une asymptote.

En plus de ce constat général, trois résultats de cette thèse sont réellement novateurs et méritent qu’on y revienne ici, fût-ce au prix d’une légère redondance par rapport aux chapitres précédents. Il s’agit d’une part de l’ajustement d’ $\text{HC}_3\text{N-H}_2$ sur une base adaptée au formalisme de collision et, d’autre part, du choix des géométries internes pour les calculs *rigid body*. Un autre résultat est moins directement mon fait, mais mérite aussi qu’on y revienne, ce sont les taux de *quenching* vibrationnel de l’eau.

6.1.1 HC₃N-H₂

Rappelons pour commencer les raisons pour lesquelles nous avons étudié HC₃N. C'est la première des cyanopolyynes par son abondance, et elle est observée dans une grande gamme de conditions physiques (température, densité). A ce jour, seuls des taux classiques HC₃N-He (73) sont disponibles, et les astrophysiciens emploient pour HC₃N-H₂ ces taux multipliés par un facteur proche de $\sqrt{2}$. Par ailleurs, son grand dipôle situait *a priori* cette molécule comme candidate pour exhiber des différences appréciables entre collision avec ortho ou para H₂.

Vu la grande taille du bâton HC₃N, les potentiels avec l'hélium ou l'hydrogène sont très anisotropes. Ainsi, pour les interpoler sur une base convenant au formalisme quantique de collision avec suffisamment de précision, il faudra un très grand nombre de fonctions de base. Ceci à son tour exige un grand nombre de points *ab initio*. C'est ce qui fait que Green et Chapman (73) n'étaient pas parvenus à ajuster le potentiel HC₃N-He de la sorte. Le point clé qui nous a fait réussir là où ils avaient échoué est la troncation. Pour des collisions quantiques à basse énergie (jusqu'à quelques centaines de cm⁻¹), il n'est pas nécessaire d'avoir une description précise des parties très répulsives du potentiel, une description qualitative suffit. En mettant au point une technique de troncation, nous avons centré l'effort d'ajustement sur les parties les moins répulsives du potentiel, et ainsi pu réduire le nombre de fonctions de base nécessaires. Ceci, combiné à une hypothèse sur la dépendance en p_2 du potentiel, à un premier ajustement par *spline* et à l'ajout d'une fonction de poids pour l'ajustement en polynômes de Legendre, a permis finalement d'effectuer ce dernier avec une précision de quelques cm⁻¹, en accord avec la précision des calculs *ab initio* et adaptée aux applications que nous voulions faire de la surface.

Ainsi, les calculs de collision ont pu être menés, et ils nous ont fourni plusieurs enseignements pour le moins surprenants, qui trouvent des implications astrophysiques directes.

Le premier, obtenu déjà avec l'hélium puis aussi avec H₂, est l'effet d'alternance en fonction de J . Les taux avec ΔJ pairs sont nettement favorisés par rapport à ceux impairs, avec un facteur 3-4 entre les deux, au maximum. Cet effet n'était pas prédit par (73), et pour cause. Il s'agit en effet d'un phénomène d'interférences dû à la quasi-parité du potentiel, effet qu'un calcul classique ne peut reproduire, sauf au prix d'artifices tels qu'exposés en 4.5.2 (page 111). Cette alternance des taux pourrait avoir une conséquence directe dans les inversions de populations (effets maser), telles que décrites par Hunt *et al.* (88).

On a aussi constaté que la décroissance des taux en fonction de ΔJ est très lente. Ainsi, une approximation dipolaire pour les règles de transition ne fonctionnera pas du tout. On a ici des règles de sélection collisionnelles très différentes de celles radiatives.

Un autre résultat d'importance est l'indépendance totale des taux en l'état de rotation de H₂. Observée d'abord avec le para H₂ (l'inclusion de $J_2 = 2$ dans la base ne changeait en rien les sections), cette tendance s'est confirmée quand nous avons calculé l'ortho H₂. Ainsi, les sections para et ortho ne diffèrent pas de plus de un ou deux pourcents, même dans le régime résonant (près du seuil). C'est là une déception, car nous espérions trouver dans cette molécule le partenaire de collision idéal pour aider à contraindre le fameux rapport ortho/para de H₂. D'un autre côté, on aura aussi appris que le dipôle n'est pas le seul paramètre dans cette question. La géométrie de la molécule cible est visiblement plus importante.

Finalement, le rapport entre taux avec hélium et di-hydrogène oscille entre un facteur 1 et 3. Sa moyenne n'est certes pas très loin du $\sqrt{2}$ généralement usité comme *scaling*, mais nos résultats montrent qu'en appliquant une telle recette, on peut se tromper allègrement d'un facteur deux.

6.1.2 Choix des géométries internes

Le second résultat marquant concerne le choix des géométries moléculaires. Nous avons vu que pour des raisons de temps de calcul, des approximations doivent être faites pour réduire la dimension du problème, quand on traite des supermolécules. L'hypothèse *rigid body* (RB), qui consiste à figer les géométries internes des molécules, est une façon couramment utilisée de parvenir à cette fin. Mais dès lors qu'on fige les géométries internes, la question est : quelles valeurs prendre ? On a *a priori* le choix entre plusieurs valeurs physiques. Historiquement, ce sont principalement les géométries d'équilibre, celles minimisant l'énergie interne des monomères isolés, qui étaient choisies. Depuis une quinzaine d'années, d'autres choix ont été mis en avant, et plusieurs discussions assez complètes sur le sujet ont été menées ((93), (92), ...). Pour les collisions dans des conditions astrophysiques, les temps de vibration sont souvent bien plus petits que ceux de collision, et on est en droit de penser que les géométries effectives les plus appropriées sont la moyenne sur les vibrations internes.

De notre côté, nous avons pu étayer théoriquement et d'une façon inédite cet argument grâce au calcul d'une surface $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ non RB. L'ajustement en polynômes de Taylor pour les coordonnées internes a commencé par montrer que ce sont largement les termes du premier ordre (dépendant linéairement d'une coordonnée interne) qui dominent la contribution interne δ_{9d} . Ensuite, nous avons pu faire explicitement les moyennes de ce potentiel sur les fonctions d'onde de vibration des molécules. Les termes du premier ordre s'annulant par cette opération (formule (5.14)), on a montré numériquement que le potentiel explicitement moyenné diffère très peu du potentiel évalué aux géométries moyennes. C'est la première fois qu'une telle comparaison est entreprise, et elle nous apporte une réponse claire à la question des géométries internes : pour un calcul de collision astrophysique, les meilleures géométries RB sont celles moyennes, au sens de la vibration.

6.1.3 Rovibration de l'eau

Pour conclure ce florilège, revenons sur un dernier résultat important. Dans un modèle où seule la coordonnée de pliage de l'eau est variable, nous avons pu calculer dans un formalisme classique les taux d'excitation/désexcitation vibrationnelle de l'eau en collision avec H_2 (annexe E.3.1). Le fait notoire est que les taux de désexcitation de $\nu_2 = 1$ vers 0 sommés sur la rotation sont un bon ordre de grandeur plus grands que ceux précédemment utilisés (175). Cela trouve une conséquence directe dans l'interprétation des observations astrophysiques de ce mode de pliage de l'eau, observé essentiellement dans les enveloppes stellaires.

6.2 Perspectives

Un aspect de validation de nos travaux fait hélas encore défaut. C'est la validation expérimentale. Plusieurs projets ponctuels sont cependant en voie d'être réalisés. Pour $\text{CO}-\text{H}_2$, l'équipe de Ian Sims, à Rennes, prévoit de mesurer des taux de rotation. Pour $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$, c'est Ad van der Avoird, à Neijmegen (NL) qui fera tant calculs que mesure expérimentales du complexe de van der Waals $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$. Ces deux projets devraient normalement être menés à terme dans les quelques années à venir.

Pour rester dans les perspectives d'équipe, revenons à des questions plus directement astrophysiques. Deux systèmes sont en cours d'étude dans notre équipe : $\text{H}_2\text{CO}-\text{H}_2$ (RB) et NH_3-H_2 (12 dimensions, avec les vibrations). Pour H_2CO , le seul calcul présent dans la littérature est celui de Green, en collision avec l'hélium. Quant à NH_3 il a déjà été amplement étudié (voir

notamment (48; 49) pour les collisions avec H_2). Cependant, il n'existe à ce jour aucun calcul incluant toutes les vibrations des deux molécules. Le calcul de surface le plus poussé est celui de Hodges et Wheatley avec l'hélium (85), incluant la dépendance en la coordonnée de pliage. Des éléments de validation externes existent donc, mais ne sont que partiels pour ces deux systèmes. Au vu du travail exposé dans cette thèse, nous sommes cependant en droit d'être confiants à l'entame de ces études.

Mais jamais un calcul non RB n'avait été entrepris. Nous ne disposerons donc pas d'éléments de comparaison complets pour ces deux systèmes, et donc n'aurons pas de validation externe de nos résultats. Cependant, au vu du travail exposé dans cette thèse, nous sommes en droit d'être confiants à l'entame de ces études.

Une recherche d'un grand intérêt astrophysique est celle du système pouvant contraindre le rapport ortho/para H_2 . Grâce aux trois molécules étudiées dans cette thèse, nous avons tiré quelques éléments de synthèse et coupé court à l'hypothèse que seul le dipôle comptait dans l'affaire. Sur cette question, les deux systèmes en cours d'étude pourraient être fort intéressants.

D'un point de vue plus général, des deux aspects des calculs de taux de collision : surfaces et calculs de dynamique de collision, nous pouvons grâce à ce travail de thèse et aux progrès réalisés en parallèle affirmer les choses suivantes.

Les calculs et ajustements de surface sont un aspect maîtrisé du problème. Non que nous nous soyons débarrassés de la complexité de tels calculs : ils restent souvent lourds et difficiles à faire. Mais nous savons calculer des surfaces *ab initio* avec une précision suffisante pour toutes les applications astrophysiques. Les ajustements sous une forme compatible avec le code de collisions quantiques, à une précision en adéquation avec celle des calculs *ab initio*, sont aussi maintenant maîtrisés pour tous les types de systèmes.

La grande difficulté résiduelle concerne donc les aspects dynamiques. Pour les systèmes avec une densité d'états importante, les calculs sont très vite trop lourds. L'explosion des temps de calcul est même telle qu'elle ne sera pas résolue dans un avenir proche par de simples avancées technologiques en matière d'informatique. Le recours à des approximations de découplage est donc inévitable, mais il se fait au dépens de la précision. Le CS, par exemple, ne donne pas des résultats très précis, et n'est validé que par comparaison à des calculs CC. Comme je le disais au chapitre 4, une révolution dans le formalisme même de collision est indispensable si l'on souhaite pouvoir mener rapidement des calculs de collision avec une précision suffisante pour décrire tous les effets fins (meilleure que 10%, typiquement). On pourrait imaginer garder la forme actuelle, mais en inventant une méthode de découplage plus économe et précise que le CS, par exemple en ne propageant que certaines parties de la matrice S , et en choisissant ces termes à propager sur des critères physiques. Une autre possibilité serait peut-être les paquets d'onde. Ils présentent l'avantage numérique d'être en N^2 , et pas en N^3 (car on propage un vecteur, et non plus une matrice). Actuellement, le système le plus complexe étudié par cette méthode est H_2-H_2 , en CS (105). Il n'existe pas d'application de cette méthode à des polyatomiques.

Pour conclure, il est intéressant de faire un état des lieux des avancées dans le domaine, par rapport aux objectifs fixés il y a quelques années. En 2002, une liste de molécules à étudier en priorité dans le cadre de la préparation à Herschel et ALMA avait été établie (voir (10)). Nous donnons en annexe (D) une table des avancées faites depuis. On peut constater que les choses ont bien avancé. Parmi les molécules encore à étudier, NH_3 et H_2CO en collision avec H_2 sont donc en cours d'étude à Grenoble. Toujours à Grenoble, nous comptons encore étudier CN, HCN et HNC. Ceci fait, la liste des tâches sera pratiquement remplie.

Pour ce qui est de l'après mise en service des instruments, nul doute que de nouvelles molécules vont être observées, dans des conditions très variées. Le travail pour qui veut « faire » des collisions moléculaires n'est certainement pas prêt de manquer. Ceci dit, la réelle priorité si l'on veut un progrès rapide dans le domaine reste à mon sens l'élaboration d'une méthode de traitement quantique des collisions beaucoup plus efficace que ce dont nous disposons actuellement.

Bibliographie

- [1] <http://198.144.204.232/astrochymist/>.
- [2] <http://cfa-www.harvard.edu/swas/>.
- [3] <http://csnwww.in2p3.fr/amdc/web/amdcwfr.html>.
- [4] http://en.wikipedia.org/wiki/Coupled_cluster.
- [5] <http://mathworld.wolfram.com>.
- [6] <http://molecular-universe.obspm.fr>.
- [7] <http://spec.jpl.nasa.gov/>.
- [8] http://www.absoluteastronomy.com/reference/computational_chemistry.
- [9] <http://www.iso.vilspa.esa.es/>.
- [10] http://www.obs.u-bordeaux1.fr/pcmi/web_pcmi/documents/basemole-2002.ps.
- [11] <http://www.ssc.se/default.asp?groupid=200521610221402>.
- [12] <http://www.strw.leidenuniv.nl/~moldata/>.
- [13] W. S. Adams. What Lies Between the Stars. *PASP*, 53 :73, 1941.
- [14] O. Akin-Ojo, R. Bukowski, and K. Szalewicz. Ab initio studies of He-HCCCN interaction. *J. Chem. Phys.*, 119(16) :8379, 2003.
- [15] Jan Almlöf and Peter R. Taylor. General contraction of gaussian basis sets. i. atomic natural orbitals for first- and second-row atoms. *J. Chem. Phys.*, 86(7) :4070, 1987.
- [16] S. Antonova, A. Lin, A. P. Tsakotellis, and G. C. McBane. State to state He-CO rotationally inelastic scattering. *J. Chem. Phys.*, 110 :2384, 1999.
- [17] S. Antonova, A. P. Tsakotellis, A. Lin, and G. C. McBane. State-to-state rotational excitation of CO by H₂ near 1000 cm⁻¹ collision energy. *J. Chem. Phys.*, 112 :554, 2000.
- [18] A. M. Arthurs and A. Dalgarno. The theory of scattering by a rigid rotator. *Proc. Roy. Soc.*, A256 :540, 1963.
- [19] P. Audinos, C. Kahane, and R. Lucas. The radial distribution of HC3N molecules in IRC+10216. *A&A*, 287 :L5, 1994.
- [20] K. L. Bak, J. Gauss, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker, and J. F. Stanton. The accurate determination of molecular equilibrium structures. *J. Chem. Phys.*, 114 :6548, 2001.
- [21] R. J. Bartlett. Many-body perturbation theory and coupled-cluster theory for electron correlation in molecules. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 32 :359, 1981.

- [22] R. J. Bartlett, J. D. Watts, S. A. Kucharski, and J. Noga. Non-iterative fifth-order triple and quadruple excitation energy corrections in correlated methods. *Chem. Phys. Lett.*, 165 :513, 1990.
- [23] M. B. Bell, P. A. Feldman, S. Kwok, and H. E. Matthews. Detection of HC₁₁N in IRC + 10 deg 216. *Nature*, 295 :389, 1982.
- [24] H. Beuther, P. Schilke, K. M. Menten, F. Motte, T. K. Sridharan, and F. Wyrowski. High-Mass Protostellar Candidates. II. Density Structure from Dust Continuum and CS Emission. *ApJ*, 566 :945, 2002.
- [25] J.-P. Bibring, Y. Langevin, F. Poulet, A. Gendrin, B. Gondet, M. Berthé, A. Soufflot, P. Drossart, M. Combes, G. Bellucci, V. Moroz, N. Mangold, B. Schmitt, and t. OMEGA team. Perennial water ice identified in the south polar cap of Mars. *Nature*, 428 :627, 2004.
- [26] J. S. Binkley, J. A. Pople, and W. J. Hehre. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 21. Small Split-Valence Basis Sets for First-row Elements. *J. Am. Chem. Soc.*, 102 :939, 1980.
- [27] S. F. Boys. Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. *Proc. Roy. Soc.*, 200 :542, 1950.
- [28] S. F. Boys and F. Bernardi. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.*, 19 :553, 1970.
- [29] D. M. Brink and G. R. Satchler. *Angular Momentum, third edition*. Oxford University Press, 1993.
- [30] S. Brittain and J. Najita. Observation of Ro-vibrational CO Emission from Herbig Ae/Be stars. *American Astronomical Society Meeting Abstracts*, 207, 2005.
- [31] P. Brumer. Rotational excitation and interference effects in atom-rotor collisions. *Chem. Phys. Lett.*, 28 :345, 1974.
- [32] V. Buch. Treatment of rigid bodies by diffusion Monte Carlo : Application to the para-H₂ ··· H₂O and ortho-H₂ ··· H₂O clusters. *J. Chem. Phys.*, 97, 1992.
- [33] P. R. Bunker. *Molecular symmetry and spectroscopy*. Accademic Press, 1979.
- [34] G. R. Carruthers. Rocket Observation of Interstellar Molecular Hydrogen. *ApJL*, 161 :L81, 1970.
- [35] D. Carty, A. Goddard, I. R. Sims, and I. W. M. Smith. Rotational energy transfer in collisions between CO(X ¹Σ⁺, v=2, J=0, 1, 4, and 6) and He at temperatures from 294 to 15 K. *J. Chem. Phys.*, 121 :4671, 2004.
- [36] S. Cazaux. *Grain surface chemistry in astrophysical objects : from H₂ to complex molecules*. PhD thesis, Rijksuniversiteit Groningen, 2003.
- [37] S. Cazaux, A. G. G. M. Tielens, C. Ceccarelli, A. Castets, V. Wakelam, E. Caux, B. Parise, and D. Teyssier. The Hot Core around the Low-mass Protostar IRAS 16293-2422 : Scoundrels Rule! *ApJL*, 593 :L51, 2003.
- [38] C. Ceccarelli, C. Dominik, E. Caux, B. Lefloch, and P. Caselli. Discovery of Deuterated Water in a Young Protoplanetary Disk. *ApJL*, 631 :L81, 2005.
- [39] C. Ceccarelli, L. Loinard, A. Castets, A. G. G. M. Tielens, and E. Caux. The hot core of the solar-type protostar IRAS 16293-2422 : H₂CO emission. *A&A*, 357 :L9, 2000.
- [40] C. Cecchi-Pestellini, E. Bodo, N. Balakrishnan, and A. Dalgarno. Rotational and Vibrational Excitation of CO Molecules by Collisions with ⁴He Atoms. *ApJ*, 571 :1015, 2002.
- [41] J. Cernicharo, M. J. Barlow, E. Gonzalez-Alfonso, P. Cox, P. E. Clegg, Nguyen-Q-Rieu, A. Omont, M. Guélin, X.-W. Liu, R. J. Sylvester, T. Lim, M. J. Griffin, B. M. Swinyard, S. J. Unger, P. A. R. Ade, J.-P. Baluteau, E. Caux, M. Cohen, R. J. Emery, J. Fischer, I. Furniss, W. M. Glencross, M. A. Greenhouse, C. Gry, M. Joubert, D. Lorenzetti, B. Nisini, R. Orfei, D. Pequignot, P. Saraceno, G. Serra, C. J. Skinner, H. A. Smith, W. A. Towlson, H. J. Walker, C. Armand, M. Burgdorf, D. Ewart, A. di Giorgio, S. Molinari, M. Price, S. Sidher, D. Texier, and N. Trams. The ISO/LWS far infrared spectrum of IRC+10 216. *A&A*, 315 :L201, 1996.

- [42] J. Cernicharo and J. Crovisier. Water in space. *space science review ISO special issue*, 2005.
- [43] A. C. Cheung, D. M. Rank, C. H. Townes, D. D. Thornton, and W. J. Welch. Detection of Water in Interstellar Regions by its Microwave Radiation. *Nature*, 221 :626, 1969.
- [44] A. C. Cheung, D. M. Rank, C. H. Townes, and W. J. Welch. Further Microwave Emission Lines and Clouds of Ammonia in Our Galaxy. *Nature*, 221 :917, 1969.
- [45] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique quantique*. Hermann, éditeurs des sciences et des arts, 1973.
- [46] D. L. Crittenden, K. C. Thompson, M. Chebib, and M. J. T. Jordan. Efficiency considerations in the construction of interpolated potential energy surfaces for the calculation of quantum observables by diffusion Monte Carlo. *J. Chem. Phys.*, 121(20) :9844, 2004.
- [47] A. Dalgarno, P. C. Stancil, and S. Lepp. Molecules and Dust in Supernovæ. *ApSS*, 251 :375, 1997.
- [48] G. Danby, D. R. Flower, E. Kochanski, L. Kurdi, and P. Valiron. Rotational excitation of ortho-NH₃ by para-H₂. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 19 :2891, 1986.
- [49] G. Danby, D. R. Flower, P. Valiron, E. Kochanski, and L. Kurdi. Rotational excitation of para-NH₃ by para-H₂. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 20 :1039, 1987.
- [50] F. Daniel, M. L. Dubernet, A. Grosjean, A. Faure, P. Valiron, M. Wernli, L. Wiesenfeld, C. Rist, J. Noga, and J. Tennyson. Revision of collisional rotational rate coefficients and test of pressure broadening coefficients for H₂O perturbed by H₂. *A&A*, 2006. in preparation.
- [51] F. Daniel, M.-L. Dubernet, and M. Meuwly. Selective hyperfine excitation of N₂H⁺ by He : Potential energy surface, cross sections, and propensity rules. *J. Chem. Phys.*, 121 :4540, 2004.
- [52] C. de Boor. *a practical guide to splines*, volume 27, pages 57–59. Applied mathematical sciences, Springer-Verlag, 1978.
- [53] A. E. DePristo, S. D. Augustin, R. Ramaswamy, and H. Rabitz. Quantum number and energy scaling for nonreactive collisions. *J. Chem. Phys.*, 71(2) :850, 1979.
- [54] P. A. M. Dirac. Perspective on "Quantum mechanics of many-electron systems". *Proc. R. Soc. Lond.*, A 123 :714, 1929.
- [55] M.-L. Dubernet, F. Daniel, A. Grosjean, A. Faure, P. Valiron, M. Wernli, L. Wiesenfeld, C. Rist, J. Noga, and J. Tennyson. Influence of a new potential energy surface on rotational (de)excitation for H₂O by H₂ at low temperature. 2006. submitted.
- [56] P. Ehrenfreund, A. Boogert, P. Gerakines, and A.G.G.M. Tielens. Chemistry and Physics of Molecules and Grains in Space. *Farad. Discuss.*, 109 :463, 1998.
- [57] M. Elitzur and A. Asensio Ramos. A new exact method for line radiative transfer. *MNRAS*, 365 :779, 2006.
- [58] T. Encrenaz. Neutral atmospheres of the giant planets : an overview of composition measurements. *Space Science Reviews*, 116 :99, 2005.
- [59] A. Faure. *Cinétique et dépendance en température des réactions neutre-neutre dans le gaz interstellaire froid*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 1999.
- [60] A. Faure and L. Wiesenfeld. Ambiguities in the semiclassical assignment of the asymmetric rotor rotational quantum numbers. *J. Chem. Phys.*, 121(14) :6771, 2004.
- [61] A. J. L. Fernandes, P. W. J. L. Brand, and M. G. Burton. Detection of H₂ fluorescent emission from the DR 21 bipolar outflow. *MNRAS*, 290 :216, 1997.
- [62] D. Flower. *Molecular Collisions in the Interstellar Medium*. Cambridge University Press, 2003.

- [63] D. R. Flower. The rotational excitation of CO by H₂. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 34 :2731, 2001.
- [64] J. W. Gibbs. Fourier's series. *Nature*, 59 :200, 1898.
- [65] J. W. Gibbs. Fourier's series. *Nature*, 59 :606, 1899.
- [66] R. Goldflam, S. Green, and D. J. Kouri. Infinite order sudden approximation for rotational energy transfer in gaseous mixtures. *J. Chem. Phys.*, 67(9) :4149, 1977.
- [67] E. González-Alfonso, C. M. Wright, J. Cernicharo, D. Rosenthal, A. M. S. Boonman, and E. F. van Dishoeck. CO and H₂O vibrational emission toward Orion Peak 1 and Peak 2. *A&A*, 386 :1074, 2002.
- [68] W. Gordy and R. L. Cook. *Microwave Molecular Spectra*.
- [69] J. Gottfried and J. C. McBane. Interaction second virial coefficients from a recent H₂-CO potential energy surface. *J. Chem. Phys.*, 112 :4417, 2001.
- [70] S. Green. Rotational excitation in H₂-H₂ collisions : Close-coupling calculations. *J. Chem. Phys.*, 62(6) :2271, 1975.
- [71] S. Green. Collisional excitation of interstellar molecules - Deuterated water, HDO. *ApJS*, 70 :813, 1989.
- [72] S. Green. Comment on symmetry of the interaction between an asymmetric rigid rotor and a linear rigid rotor. *J. Chem. Phys.*, 103 :1035, 1995.
- [73] S. Green and S. Chapman. Collisional excitation of interstellar molecules - Linear molecules CO, CS, OCS, and HC₃N. *ApJS*, 37 :169, 1978.
- [74] S. Green, S. Maluendes, and A. D. McLean. Improved collisional excitation rates for interstellar water. *ApJS*, 85 :181, 1993.
- [75] S. Green and P. Thaddeus. Rotational excitation of CO by collisions with He, H, and H₂ under conditions in interstellar clouds. *ApJ*, 205 :766, 1976.
- [76] A. Grosjean, M.-L. Dubernet, and C. Ceccarelli. Collisional excitation rates of H₂O with H₂. II. Rotational excitation with ortho-H₂ at very low temperature and application to cold molecular clouds. *A&A*, 408 :1197, 2003.
- [77] B. L. Hammond, W. A. Lester, and P. J. Reynolds. *Monte Carlo methods in ab initio quantum chemistry*. World Scientific, 1994.
- [78] T. G. A. Heijmen, R. Moszynski, P. E. S. Wormer, and A. van der Avoird. A new He-CO interaction energy surface with vibrational coordinate dependence. I. Ab initio potential and infrared spectrum. *J. Chem. Phys.*, 107 :9921, 1997.
- [79] D. Heinzeller. Contraintes sur le rapport ortho-para des molécules interstellaires. Master's thesis, LAOG, Université Joseph Fourier (Grenoble I), 2003.
- [80] E. Herbst. Chemistry of star-forming regions. *J. Phys. Chem. A*, 109(18) :4017, 2005.
- [81] E. Herbst. Molecular ions in interstellar reaction networks. *Journal of Physics Conference Series*, 4 :17, 2005.
- [82] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird. *Molecular theory of gases and liquids*. John Wiley and sons, 1954.
- [83] M. P. Hodges, R. J. Wheatley, and A. H. Harvey. Intermolecular potential and second virial coefficient of the water-helium complex. *J. Chem. Phys.*, 116(4) :1397, 2002.
- [84] M. P. Hodges, R. J. Wheatley, G. K. Schenter, and A. H. Harvey. Intermolecular potential and second virial coefficient of the water-hydrogen complex. *J. Chem. Phys.*, 120(2) :710, 2004.

- [85] Matthew P. Hodges and Richard J. Wheatley. Intermolecular potential for the interaction of helium with ammonia. *J. Chem. Phys.*, 114(20) :8836, 2001.
- [86] A. R. Hoy, I. M. Mills, and G. Strey. Anharmonic force constant calculations. *Mol. Phys.*, 24 :1265, 1972.
- [87] K. P. Huber and G. Herzberg. *Constants of diatomic molecules*. Van Nostrand Reinhold Company, 1979.
- [88] M. R. Hunt, J. B. Whiteoak, D. M. Cragg, G. L. White, and P. A. Jones. High-resolution observations of the J=1-0 transition of cyanoacetylene in Sgr B2. *MNRAS*, 302 :1, 1999.
- [89] J. M. Hutson. BOUND computer program, version 5, distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the UK Engineering and Physical Sciences Research Council, 1993.
- [90] J. M. Hutson and S. Green. MOLSCAT computer code, version 14, 1994. distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the Engineering and Physical Sciences Research Council (UK).
- [91] P. Jankowski and K. Szalewicz. Ab initio potential energy surface and infrared spectra of H₂-CO and D₂-CO van der Waals complexes. *J. Chem. Phys.*, 108 :3554, 1998.
- [92] P. Jankowski and K. Szalewicz. A new ab initio interaction energy surface and high-resolution spectra of the H₂-CO van der Waals complex. *J. Chem. Phys.*, 123(10) :104301, 2005.
- [93] M. Jeziorska, P. Jankowski, K. Szalewicz, and B. Jeziorski. On the optimal choice of monomer geometry in calculations of intermolecular interaction energies : Rovibrational spectrum of Ar-HF from two- and three-dimensional potentials. *J. Chem. Phys.*, 113 :2957, 2000.
- [94] K. Justtanont, T. de Jong, F. P. Helmich, L. B. F. M. Waters, T. de Graauw, C. Loup, H. Izumiura, I. Yamamura, D. A. Beintema, F. Lahuis, P. R. Roelfsema, and E. A. Valentijn. The ISO-SWS spectrum of NML Cyg. *A&A*, 315 :L217, 1996.
- [95] M. Karplus, R. N. Porter, and R. D. Sharma. Exchange reaction with activation energy. I. Simple barrier potential for (H,H₂). *J. Chem. Phys.*, 43 :3259, 1965.
- [96] T. Kato. On the eigenfunctions of many particle systems in quantum mechanics. *Commun. Pure Appl. Math.*, 10, 1957.
- [97] V. Khare, D. J. Kouri, and R. T. Pack. On magnetic transitions and the interpretation of the partial wave parameter in the CS and IOS approximations in molecular scattering theory. *J. Chem. Phys.*, 69 :4419, 1978.
- [98] I. N. Kozin, M. M. Law, J. Tennyson, and J. M. Hutson. New vibration-rotation code for tetraatomic molecules exhibiting wide-amplitude motion : WAVR4. *Computer Physics Communications*, 163 :117, 2004.
- [99] R. V. Krems. Vibrational relaxation in CO+He collisions : Sensitivity to interaction potential and details of quantum calculations. *J. Chem. Phys.*, 116(11) :4525, 2002.
- [100] R. V. Krems and S. Nordholm. Vibrational and rotational energy transfer in collisions of vibrationally excited HF molecules with Ar atoms. *J. Chem. Phys.*, 115(1) :257, 2001.
- [101] W. Kutzelnigg. r_{12} -Dependent terms in the wave function as closed sums of partial wave amplitudes for large l . *Theor. Chim. Acta*, 68 :445, 1985.
- [102] S. Lepp, P. C. Stancil, and A. Dalgarno. TOPICAL REVIEW : Atomic and molecular processes in the early Universe. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 35 :57, 2002.
- [103] J. Lequeux. *Le milieu interstellaire*. EDP Sciences, 2002.
- [104] I. N. Levine. *Quantum chemistry*. Prentice-Hall, Inc., 1991.
- [105] Shi Ying Lin and Hua Guo. Full-dimensional quantum wave packet study of rotationally inelastic transitions in H₂ + H₂ collision. *J. Chem. Phys.*, 117(11) :5183, 2002.

- [106] H. Liszt and R. Lucas. Comparative chemistry of diffuse clouds. II. CN, HCN, HNC, CH₃CN & N₂H⁺. *A&A*, 370 :576, 2001.
- [107] H. Liszt and R. Lucas. Comparative chemistry of diffuse clouds. IV : CH. *A&A*, 391 :693, 2002.
- [108] R. Lucas and H. S. Liszt. Comparative chemistry of diffuse clouds. I. C₂H and C₃H₂. *A&A*, 358 :1069, 2000.
- [109] R. Lucas and H. S. Liszt. Comparative chemistry of diffuse clouds. III. Sulfur-bearing molecules. *A&A*, 384 :1054, 2002.
- [110] L. Machin and E. Roueff. Rotational excitation and de-excitation of interstellar ammonia in collisions with helium. 38 :1519, 2005.
- [111] S. Maret, C. Ceccarelli, E. Caux, A. G. G. M. Tielens, J. K. Jørgensen, E. van Dishoeck, A. Bacmann, A. Castets, B. Lefloch, L. Loinard, B. Parise, and F. L. Schöier. The H₂CO abundance in the inner warm regions of low mass protostellar envelopes. *A&A*, 416 :577, 2004.
- [112] E. M. Mas and K. Szalewicz. Effects of monomer geometry and basis set saturation on computed depth of water dimer potential. *J. Chem. Phys.*, 104 :7606, 1996.
- [113] R. Mauersberger, C. Henkel, and L. J. Sage. Dense gas in nearby galaxies. III - HC₃N as an extragalactic density probe. *A&A*, 236 :63, 1990.
- [114] I. Mayer. Towards a "chemical" hamiltonian. *Int. J. Quant. Chem.*, 23 :341, 1983.
- [115] I. Mayer. *Simple theorems, proofs and derivations in quantum chemistry*. Kluwer Academic/Plenum Publisher, 2003.
- [116] I. Mayer and P. Valiron. BSSE-free second order Mller-Plesset perturbation theory. *J. Chem. Phys.*, 109 :3360, 1998.
- [117] G. C. McBane. <http://faculty.gvsu.edu/mcbaneg/pmpmolscat/>, 2005.
- [118] C. W. McCurdy and W. H. Miller. Interference effects in rotational state distributions : Propensity and inverse propensity. *J. Chem. Phys.*, 67 :463, 1977.
- [119] P. McGuire and D. J. Kouri. Quantum mechanical close coupling approach to molecular collisions. j_z-conserving coupled states approximation. *J. Chem. Phys.*, 60(6) :2488–2499, 1974.
- [120] A. McKellar. Evidence for the Molecular Origin of Some Hitherto Unidentified Interstellar Lines. *PASP*, 52 :187, 1940.
- [121] P. W. Merrill. Unidentified Interstellar Lines. *PASP*, 46 :206, 1934.
- [122] P. W. Merrill. Stationary Lines in the Spectrum of the Binary Star Boss 6142. *ApJ*, 83 :126, 1936.
- [123] T. J. Millar and D. A. Williams. *Dust and chemistry in astronomy*. Dust and Chemistry in Astronomy, 1993.
- [124] Roger C. Millikan and Donald R. White. Systematics of Vibrational Relaxation. *J. Chem. Phys.*, 39(12) :3209, 1963.
- [125] D. A. Neufeld and A. Dalgarno. Electron-impact excitation of molecular ions. *Phys. Rev. A*, 40 :633, 1989.
- [126] D. A. Neufeld and M. Spaans. Red Fluorescent Line Emission from Hydrogen Molecules in Diffuse Molecular Clouds. *ApJ*, 473 :894, 1996.
- [127] J. Noga, M. Kállay, and P. Valiron. On the role of high excitations in the intermolecular potential of H₂-CO. *Mol. Phys.*, 2006. accepted.
- [128] J. Noga and W. Kutzelnigg. Coupled cluster theory that takes care of the correlation cusp by inclusion of linear terms in the interelectronic coordinates. *J. Chem. Phys.*, 101 :7738, 1994.

- [129] J. Noga and P. Valiron. In *Computational Chemistry : Reviews of Current Trends*, volume 7, page 131. J. Leszczynski ed., World Scientific, Singapore, 2002.
- [130] R. T. Pack. Space-fixed vs body-fixed axes in atom-diatom molecule scattering. Sudden approximations. *J. Chem. Phys.*, 60(2) :633, 1974.
- [131] J. R. Pardo, J. Cernicharo, and J. R. Goicoechea. Observational Evidence of the Formation of Cyanopolynes in CRL 618 through the Polymerization of HCN. *ApJ*, 628 :275, 2005.
- [132] B. Parise. *La deutération dans les protoétoiles de faible masse*. PhD thesis, Université de Toulouse III, Paul Sabatier, 2004.
- [133] B. Parise, A. Castets, E. Herbst, E. Caux, C. Ceccarelli, I. Mukhopadhyay, and A. G. G. M. Tielens. First detection of triply-deuterated methanol. *A&A*, 416 :159, 2004.
- [134] K. A. Peterson and G. C. McBane. A hierarchical family of three-dimensional potential energy surfaces for He-CO. *J. Chem. Phys.*, 123(8) :084314, 2005.
- [135] T. R. Phillips, S. Maluendes, and S. Green. Collision dynamics for an asymmetric top rotor and a linear rotor : Coupled channel formalism and application to H₂O-H₂. *J. Chem. Phys.*, 102 :6024, 1995.
- [136] T. R. Phillips, S. Maluendes, and S. Green. Collisional Excitation of H₂O by H₂ Molecules. *ApJS*, 107 :467, 1996.
- [137] T. R. Phillips, S. Maluendes, A. D. McLean, and S. Green. Anisotropic rigid rotor potential energy function for H₂O-H₂. *J. Chem. Phys.*, 101 :5824, 1994.
- [138] O. L. Polyansky, A. G. Csaszar, S. V. Shirin, N. F. Zobov, P. Barletta, J. Tennyson, D. W. Schwenke, and P. J. Knowles. High-Accuracy ab Initio Rotation-Vibration Transitions for Water. *Science*, 299 :539, 2003.
- [139] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical recipes in Fortran, second edition*. Cambridge university press, 1992.
- [140] S. L. Price, A. J. Stone, and M. Alderton. Explicit formulae for the electrostatic energy, forces and torques between a pair of molecules of arbitrary symmetry. *Mol. Phys.*, 52 :987, 1984.
- [141] L. M. Raff, M. Malshe, Hagan M., D. I. Doughan, M. G. Rockley, and R. Komanduri. Ab initio potential-energy surfaces for complex, multichannel systems using modified novelty sampling and feedforward neural networks. *J. Chem. Phys.*, 122(8) :084104, 2005.
- [142] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. *Chem. Phys. Lett.*, 157 :479, 1989.
- [143] C. Rist. *Excitation rotationnelle de l'ammoniac interstellaire : problèmes théoriques et perspectives*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 1984.
- [144] C. Rist, M. H. Alexander, and P. Valiron. Scattering of NH₃ by ortho- and para-H₂ - Expansion of the potential and collisional propensity rules. *J. Chem. Phys.*, 98 :4662, 1993.
- [145] C. Rist, A. Faure, and P. Valiron. in preparation, 2005.
- [146] H. Roberts, E. Herbst, and T. J. Millar. Enhanced Deuterium Fractionation in Dense Interstellar Cores Resulting from Multiply Deuterated H₃⁺. *ApJL*, 591 :L41, 2003.
- [147] E. Roueff, D. C. Lis, F. F. S. van der Tak, M. Gerin, and P. F. Goldsmith. Interstellar deuterated ammonia : from NH₃ to ND₃. *A&A*, 438 :585, 2005.
- [148] H. N. Russell. The analysis of spectra and its application in astronomy (George Darwin Lecture, 1935). *MNRAS*, 95 :610, 1935.
- [149] Y. Saad. *Numerical Methods for Large Eigenvalue Problems*. Halstead Press, NewYork, 1992.

- [150] F. L. Schöier, F. F. S. van der Tak, E. F. van Dishoeck, and J. H. Black. An atomic and molecular database for analysis of submillimetre line observations. *A&A*, 432 :369, 2005.
- [151] B. L. Silver. *Irreducible tensor methods : an introduction for chemists*. New York, 1975.
- [152] I. W. M. Smith, E. Herbst, and Q. Chang. Rapid neutral-neutral reactions at low temperatures : a new network and first results for tmc-1. *MNRAS*, 350(1) :323, 2004.
- [153] L. E. Snyder, D. Buhl, B. Zuckerman, and P. Palmer. Microwave Detection of Interstellar Formaldehyde. *Phys. Rev. Lett.*, 22 :679, 1969.
- [154] P. C. Stancil, S. Lepp, and A. Dalgarno. The Deuterium Chemistry of the Early Universe. *ApJ*, 509 :1, 1998.
- [155] T. Stoecklin, A. Voronin, and J. C. Rayez. Vibrational quenching of $N_2(\nu=1, j_{rot}=j)$ by 3He : Surface and close-coupling calculations at very low energy. *Phys. Rev. A*, 66(4) :042703, 2002.
- [156] T. Stoecklin, A. Voronin, and J. C. Rayez. Vibrational deactivation of $F_2(\nu=1, j=0)$ by 3He at very low energy : A comparative study with the He- N_2 collision. *Phys. Rev. A*, 68(3) :032716, 2003.
- [157] A. J. Stone and R. J. A. Tough. Spherical tensor theory of long-range intermolecular forces. *Chem. Phys. Lett.*, 110 :123, 1984.
- [158] B. T. Sutcliffe and J. Tennyson. A general treatment of vibration-rotation coordinates for triatomic molecules. *Int. J. Quant. Chem.*, 39(2) :183, 1991.
- [159] P. Swings and L. Rosenfeld. Considerations Regarding Interstellar Molecules. *ApJ*, 86 :483, 1937.
- [160] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern quantum chemistry, Introduction to advanced electronic structure theory*. Dover publications Inc., 1996.
- [161] H. Taşeli. Exact solutions for vibrational levels of the Morse potential. *J.Phys.A : Math. Gen.*, 31 :779, 1998.
- [162] J. Tennyson. *Molecules in space*, volume 3, page 356. Stephen Wilson, 2003.
- [163] W. C. Topic and W. Jager. The weakly bound He-HCCCN complex : High-resolution microwave spectra and intermolecular potential-energy surface. *J. Chem. Phys.*, 123(6) :064303, 2005.
- [164] C. H. Townes and A. L. Schawlow. *Microwave spectroscopy*. Dover publications, Inc. New York, 1975.
- [165] M. Urban, J. Noga, S. J. Cole, and R. J. Bartlett. Towards a full CCSDT model for electron correlation. *J. Chem. Phys.*, 83 :4041, 1985.
- [166] P. Valiron. <http://www-laog.obs.ujf-grenoble.fr/~valiron/ccr12/index.html>.
- [167] S. Weinreb, A. H. Barrett, M. L. Meeks, and J. C. Henry. Radio Observations of OH in the Interstellar Medium. *Nature*, 200 :829, 1963.
- [168] L. Wiesenfeld, A. Faure, and T. Johann. Rotational transition states : relative equilibrium points in inelastic molecular collisions. *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 36 :1319–1335, April 2003.
- [169] T. Wiklind. Molecules in the Interstellar Medium. In *Origin and Evolution of the Elements*, page 354, 2004.
- [170] A. Wilson, editor. *The dusty and molecular universe : a prelude to Herschel and ALMA*, 2005.
- [171] A. K. Wilson, T. van Mourik, and T. H. Dunning, Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VI. Sextuple zeta correlation consistent basis sets for boron through neon. *J. Mol. Struct.*, 388 :339, 1996.
- [172] R. W. Wilson, K. B. Jefferts, and A. A. Penzias. Carbon Monoxide in the Orion Nebula. *ApJL*, 161 :L43, 1970.

- [173] G.-S. Wu, G. C. Schatz, G. Lendvay, D.-C. Fang, and L. B. Harding. A new potential surface and quasi-classical trajectory study of $\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$. *J. Chem. Phys.*, 113 :3150, 2000.
- [174] Q. Zhang, L. Chenyang, Y. Ma, F. Fish, M. M. Szczesniak, and V. Buch. Intermolecular potential of $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2$ in the van der Waals region. An ab initio study. *J. Chem. Phys.*, 96(8) :6039, 1992.
- [175] P. F. Zittel and D. E. Masturzo. Vibrational relaxation of H_2O from 295 to 1020 K. *J. Chem. Phys.*, 90(2) :977, 1989.
- [176] N. F. Zobov, O. L. Polyansky, C. R. Le Sueur, and J. Tennyson. Vibration-rotation levels of water beyond the Born-Oppenheimer approximation. *Chem. Phys. Lett.*, 260 :381, 1996.

Annexe A

Annexes du chapitre 3

Sommaire

A.1	Code de couleur pour représenter les atomes	167
A.2	Fonctions génériques d’algèbre angulaire	167
A.2.1	Polynômes de Legendre	167
A.2.2	Harmoniques sphériques et polynômes de Legendre associés	168
A.2.3	Matrices de Wigner	168
A.3	HC₃N-H₂ : le potentiel à partir de cinq termes	169

A.1 Code de couleur pour représenter les atomes

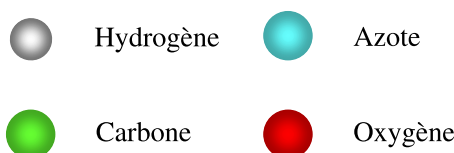


FIG. A.1 – Code de couleur pour représenter les atomes

A.2 Fonctions génériques d’algèbre angulaire

Nous donnons ici à fins de rappel les fonctions algébriques que nous utilisons notamment dans l’ajustement des potentiels et dans la dynamique. Le but est d’en montrer la définition et le comportement. Cependant, beaucoup de choix arbitraires (normes, phases) interviennent, et même au cours de ce manuscrit, différentes conventions auront parfois été employées. Nous tâcherons donc dans ce qui suit d’être le plus clair possible sur ces conventions.

A.2.1 Polynômes de Legendre

Les polynômes de Legendre P_l sont les solutions de l’équation différentielle

$$(1 - x^2) \frac{d^2 y}{dx^2} - 2x \frac{dy}{dx} + l(l + 1)y = 0 \quad (\text{A.1})$$

Pour $x \in [-1, 1]$. Ils prennent pour valeur

- $P_0(x) = 1$,
- $P_1(x) = x$,
- $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1), \dots$

Ils forment une base orthogonale de polynômes sur $[-1, 1]$, avec poids 1 :

$$\int_{-1}^1 P_n(x) P_m(x) dx = \frac{2}{2n+1} \delta_{nm} \quad (\text{A.2})$$

Ces équations les définissent univoquement. Il n'y a pas de conventions autres que celle de normalisation, explicitée ici.

A.2.2 Harmoniques sphériques et polynômes de Legendre associés

Les définitions qui suivent sont issues de (5). Les polynômes de Legendre associés peuvent être définis comme suit.

$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l = (-1)^m (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) \quad (\text{A.3})$$

Dans cette définition, il y a plusieurs conventions, dont la phase de Condon-Shortley $(-1)^m$, que certains auteurs omettent.

Pour m négatif, on trouve

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x) \quad (\text{A.4})$$

Les harmoniques sphériques sont ensuite définies comme

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \doteq c(l, m) P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (\text{A.5})$$

Il s'ensuit que

$$Y_{lm}^*(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{l-m}(\theta, \phi) \quad (\text{A.6})$$

On peut trouver une liste de ces fonctions (avec la même convention) sous forme explicite sur le site (5). La fonction c est une convention de normalisation. Certains auteurs ôtent cette dépendance de la définition des Y_{lm} , ou l'incluent dans les P_{lm} .

A.2.3 Matrices de Wigner

Ces fonctions, que nous employons pour l'ajustement et la dynamique de $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$, sont tirées de Brink et Satchler (29).

Nous partons de trois angles d'Euler (α, β, γ) . Les matrices de Wigner sont une représentation explicite des matrices de rotation (ou, de façon équivalente, des composantes du moment angulaire) dans la base des états propres du moment cinétique. Elles s'écrivent

$$D_{MN}^J(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-iM\alpha} d_{MN}^J(\beta) e^{-iN\gamma} \quad (\text{A.7})$$

où les $d_{..}$ sont les matrices de rotation réduites. Elles sont réelles, et dans ces conventions, elles satisfont les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
d_{MN}^J(\beta) &= (-1)^{M-N} d_{NM}^J(\beta) = d_{-N-M}^J(\beta) = d_{NM}^J(-\beta) \\
&= (-1)^{J-M} d_{M-N}^J(\pi - \beta) = (-1)^{J+N} d_{M-N}^J(\pi + \beta)
\end{aligned} \tag{A.8}$$

On a conséquemment pour les D :

$$D_{MN}^J(\alpha, \beta, \gamma)^* = (-1)^{M-N} D_{-M-N}^J(\alpha, \beta, \gamma) = D_{NM}^J(-\gamma, -\beta, -\alpha) \tag{A.9}$$

Pour ce qui est de la norme, les matrices de Wigner satisfont la règle suivante :

$$\int_{\alpha=0}^{2\pi} \int_{\beta=0}^{2\pi} \int_{\gamma=0}^{\pi} D_{MN}^I(\alpha, \beta, \gamma) D_{M'N'}^{I'}(\alpha, \beta, \gamma) d\alpha \sin \beta d\beta d\gamma = \delta_{II'} \delta_{MM'} \delta_{NN'} \frac{8\pi^2}{(2I+1)} \tag{A.10}$$

Il faut être attentif au fait que β va dans ces conventions de 0 à 2π , alors que dans les coordonnées sphériques (où nous appliquons ces relations), les θ ne vont que jusqu'à π .

A.3 $\text{HC}_3\text{N-H}_2$: le potentiel à partir de cinq termes

Sur une idée initiale de Pierre Valiron, et comme nous le disions au chapitre 3, on a commencé pour calculer ce potentiel par supposer que sa dépendance en p_2 ne montait pas au-delà de 2. De plus, rappelons que l'homonucléarité de H_2 impose que p_2 soit pair. Regardons dès lors comment l'on reconstruit le potentiel total à partir de la connaissance de sa valeur pour 5 orientations bien choisies de H_2 .

Grâce à la technique d'ajustement pondéré mise au point sur l'hélium, on connaît le potentiel $\text{HC}_3\text{N-H}_2$ en chaque R, θ pour cinq orientations de H_2 x, y, z, a, b , choisies de la sorte :

$$\begin{aligned}
x &\rightarrow \left(\theta' = \frac{\pi}{2}, \phi' = 0 \right) \\
y &\rightarrow \left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} \right) \\
z &\rightarrow (0, 0) \\
a &\rightarrow \left(\arccos \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right), \frac{\pi}{4} \right) \\
b &\rightarrow \left(\pi - \arccos \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right), \frac{\pi}{4} \right)
\end{aligned} \tag{A.11}$$

On veut obtenir le potentiel en tout θ', ϕ' , sous l'hypothèse, donc, que son développement sur la base des harmoniques sphériques se limite à $p_2 = 2$.

Dans un développement directement réel¹, le potentiel peut s'écrire comme

$$V(R, \theta, \theta', \phi') = \sum_{q_1, q_2, \mu \geq 0} v_{p_1 p_2 \mu}(R) P_{p_1}(\theta) [Y_{p_2 - \mu}(\theta', \phi') + (-1)^\mu Y_{p_2 \mu}(\theta', \phi')] \tag{A.12}$$

¹On ne se soucie pas ici de respecter les conventions MOLSCAT pour un système bâton-bâton. Le résultat final ne dépendant pas des fonctions de base, on prend les fonctions que l'on veut : ici, ce sont simplement les conventions exposées ci-dessus.

Et si on se met à R et θ_1 fixés, on le récrit

$$\begin{aligned} V(R, \theta, \theta', \phi') &\doteq V_{eff}(\theta', \phi') \\ &= \sum_{p_2, \mu \geq 0} C_{p_2\mu}(R, \theta) t_{p_2\mu}(\theta', \phi') \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

où

$$\begin{aligned} C_{p_2\mu}(R, \theta) &\doteq \left(\sum_{p_1} v_{p_1 p_2\mu}(R) P_{p_1}(\theta) \right) \quad \text{et} \\ t_{p_2\mu}(\theta', \phi') &\doteq Y_{p_2-\mu}(\theta', \phi') + (-1)^\mu Y_{p_2\mu}(\theta', \phi') \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Pour connaître le potentiel, il faut donc déterminer les coefficients $C_{p_2\mu}$. Les couples (p_2, μ) prennent pour valeur $(0, 0)$, $(2, 0)$, $(2, 1)$ et $(2, 2)$. On a ainsi un système surdéterminé de cinq équations (les 5 orientations de H_2) à quatre inconnues. On peut calculer explicitement la matrice T ayant pour composantes $t_{p_2\mu}(\omega)$, où ω est une des cinq orientations. On a

$$T = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \begin{pmatrix} 1 & -\frac{\sqrt{5}}{2} & 0 & \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2}} \\ 1 & -\frac{\sqrt{5}}{2} & 0 & -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2}} \\ 1 & \sqrt{5} & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -\sqrt{\frac{5}{6}} & 0 \\ 1 & 0 & \sqrt{\frac{5}{6}} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.15})$$

Où $T_{11} = t_{00}(x)$, et ainsi de suite. On résout maintenant

$$(V_{eff})_i = \sum_{j=1}^4 T_{ij} C_j, \quad i = 1, \dots, 5 \quad (\text{A.16})$$

où i est l'indice des orientations et j symbolise un des couples (p_2, μ) . On trouve immédiatement que le terme « isotrope » vaut

$$C_{00} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} [V_{eff}(a) + V_{eff}(b)] = \frac{\sqrt{\pi}}{3} [V_{eff}(x) + V_{eff}(y) + V_{eff}(z)] \quad (\text{A.17})$$

Dans les faits, le potentiel n'étant pas égal à sa troncation à $p_2 = 2$, on a intérêt à prendre pour le terme « isotrope » une moyenne non pas sur 2 ou 3 orientations, mais de répartir ça équitablement entre les orientations contenant de l'information². Cela en fait au total 7 : les cinq qu'on a ici, plus celles symétriques à a et b , avec juste $\phi' = 2\pi - \phi'$. Mais vu les symétries du système, ces dernières sont ici égales à a et b . Ainsi, on aura

$$C_{00} = \frac{\sqrt{\pi}}{7} [2(V_{eff}(a) + V_{eff}(b)) + (V_{eff}(x) + V_{eff}(y) + V_{eff}(z))] \quad (\text{A.18})$$

Et on posera

$$V_{iso} \doteq \frac{C_{00}}{\sqrt{\pi}}$$

²Notons qu'en comparant les deux moyennes, on a aussi un moyen de vérifier la précision de cette troncation en p_2

Ceci nous donne le potentiel isotrope (en l'orientation de H_2).

Par ailleurs,

$$\begin{aligned} V_{eff}(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}[C_{00} + \sqrt{5}C_{20}] &\Rightarrow C_{20} = \frac{1}{\sqrt{5}}[\sqrt{\pi}V_{eff}(z) - C_{00}] \\ &\Rightarrow C_{20} = \sqrt{\frac{\pi}{5}}[V_{eff}(z) - V_{iso}] \end{aligned} \quad (A.19)$$

Et

$$V_{eff}(b) - V_{eff}(a) = \sqrt{\frac{5}{6\pi}}2C_{21} \Rightarrow C_{21} = \sqrt{\frac{3\pi}{10}}[V_{eff}(a) - V_{eff}(b)] \quad (A.20)$$

Finalement,

$$V_{eff}(x) - V_{eff}(y) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}2C_{22} \Rightarrow C_{22} = \sqrt{\frac{2\pi}{15}}[V_{eff}(x) - V_{eff}(y)] \quad (A.21)$$

En réinjectant ceci dans la formule (A.13) et en employant les formes explicites des harmoniques sphériques, on obtient

$$\begin{aligned} V(R, \theta_1, \theta', \phi') &= V_{iso} + \frac{1}{2}[V_{eff}(z) - V_{iso}](3 \cos^2 \theta' - 1) \\ &\quad + \frac{3}{2}[V_{eff}(a) - V_{eff}(b)] \sin \theta' \cos \theta' \cos \phi' \\ &\quad + \frac{1}{2}[V_{eff}(x) - V_{eff}(y)] \sin^2 \theta' \cos(2\phi') \end{aligned} \quad (A.22)$$

On peut à loisir vérifier cette relation en calculant le potentiel donné par cette formule pour les cinq orientations. On retombe bien sur les valeurs attendues. On a ainsi obtenu le potentiel en tout point à partir des 5 orientations. \square

Annexe B

Annexes du chapitre 4

Sommaire

B.1 HC ₃ N-H ₂ (J=0) : taux de collision quantiques	173
---	-----

B.1 HC₃N-H₂(J=0) : taux de collision quantiques

I	F	10 K	20 K	50 K	100 K
0	1	5.83e-11	4.68e-11	3.92e-11	3.72e-11
0	2	2.16e-10	2.26e-10	3.03e-10	3.97e-10
0	3	6.48e-11	6.40e-11	5.46e-11	5.07e-11
0	4	1.31e-10	1.86e-10	2.35e-10	2.47e-10
0	5	4.01e-11	5.39e-11	5.43e-11	4.91e-11
0	6	4.76e-11	9.67e-11	1.54e-10	1.64e-10
0	7	1.39e-11	2.77e-11	4.07e-11	4.33e-11
0	8	8.65e-12	2.87e-11	7.35e-11	9.64e-11
0	9	4.34e-12	1.16e-11	2.51e-11	3.43e-11
0	10	1.02e-12	5.14e-12	2.60e-11	4.94e-11
0	11	1.01e-12	3.82e-12	1.22e-11	2.37e-11
0	12	1.14e-13	7.18e-13	7.85e-12	2.40e-11
0	13	1.39e-13	9.28e-13	5.14e-12	1.55e-11
0	14	1.22e-14	1.36e-13	2.65e-12	1.21e-11
0	15	1.25e-14	1.87e-13	1.98e-12	9.63e-12
1	0	2.03e-11	1.59e-11	1.32e-11	1.24e-11
1	2	6.87e-11	5.96e-11	4.98e-11	4.66e-11
1	3	1.88e-10	2.20e-10	2.87e-10	3.48e-10
1	4	5.76e-11	6.30e-11	5.68e-11	5.17e-11
1	5	8.99e-11	1.46e-10	2.01e-10	2.13e-10
1	6	2.67e-11	4.14e-11	4.84e-11	4.70e-11
1	7	2.62e-11	6.30e-11	1.16e-10	1.33e-10
1	8	9.12e-12	2.02e-11	3.38e-11	3.95e-11
1	9	4.04e-12	1.61e-11	5.01e-11	7.39e-11
1	10	2.29e-12	7.39e-12	1.88e-11	2.93e-11
1	11	4.48e-13	2.69e-12	1.69e-11	3.70e-11
1	12	4.38e-13	2.17e-12	8.62e-12	1.97e-11
1	13	4.36e-14	3.82e-13	5.24e-12	1.82e-11
1	14	5.07e-14	4.86e-13	3.52e-12	1.26e-11
1	15	4.53e-15	7.26e-14	1.79e-12	9.16e-12
2	0	4.94e-11	4.83e-11	6.23e-11	8.04e-11
2	1	4.50e-11	3.74e-11	3.04e-11	2.82e-11
2	3	7.27e-11	6.65e-11	5.63e-11	5.14e-11
2	4	1.55e-10	1.96e-10	2.67e-10	3.20e-10
2	5	4.55e-11	5.46e-11	5.43e-11	5.14e-11
2	6	6.55e-11	1.14e-10	1.69e-10	1.85e-10
2	7	1.79e-11	3.15e-11	4.19e-11	4.41e-11
2	8	1.64e-11	4.43e-11	9.01e-11	1.10e-10
2	9	5.90e-12	1.48e-11	2.75e-11	3.52e-11
2	10	2.38e-12	1.08e-11	3.73e-11	5.94e-11
2	11	1.40e-12	5.20e-12	1.47e-11	2.53e-11
2	12	2.31e-13	1.76e-12	1.26e-11	2.97e-11
2	13	2.08e-13	1.35e-12	6.49e-12	1.67e-11
2	14	2.00e-14	2.41e-13	3.94e-12	1.46e-11
2	15	2.23e-14	2.91e-13	2.59e-12	1.05e-11
3	0	1.20e-11	1.04e-11	8.23e-12	7.43e-12
3	1	1.00e-10	1.05e-10	1.29e-10	1.52e-10
3	2	5.92e-11	5.07e-11	4.13e-11	3.72e-11
3	4	6.61e-11	6.33e-11	5.71e-11	5.35e-11
3	5	1.30e-10	1.71e-10	2.44e-10	2.97e-10

3	6	3.47e-11	4.58e-11	4.99e-11	4.99e-11
3	7	4.92e-11	9.18e-11	1.43e-10	1.63e-10
3	8	1.36e-11	2.58e-11	3.64e-11	4.07e-11
3	9	1.12e-11	3.39e-11	7.38e-11	9.39e-11
3	10	3.88e-12	1.13e-11	2.29e-11	3.14e-11
3	11	1.53e-12	8.10e-12	3.03e-11	5.03e-11
3	12	7.90e-13	3.67e-12	1.18e-11	2.20e-11
3	13	1.35e-13	1.30e-12	1.03e-11	2.51e-11
3	14	1.06e-13	9.06e-13	5.14e-12	1.43e-11
3	15	1.12e-14	1.73e-13	3.19e-12	1.22e-11
4	0	2.25e-11	2.57e-11	2.85e-11	2.87e-11
4	1	2.85e-11	2.56e-11	2.05e-11	1.79e-11
4	2	1.17e-10	1.27e-10	1.58e-10	1.83e-10
4	3	6.12e-11	5.37e-11	4.60e-11	4.23e-11
4	5	6.21e-11	6.00e-11	5.59e-11	5.41e-11
4	6	1.13e-10	1.53e-10	2.23e-10	2.78e-10
4	7	2.85e-11	3.99e-11	4.56e-11	4.77e-11
4	8	3.90e-11	7.79e-11	1.26e-10	1.47e-10
4	9	1.00e-11	2.12e-11	3.19e-11	3.75e-11
4	10	8.28e-12	2.77e-11	6.36e-11	8.31e-11
4	11	2.72e-12	9.07e-12	1.97e-11	2.83e-11
4	12	1.03e-12	6.43e-12	2.60e-11	4.41e-11
4	13	4.65e-13	2.73e-12	9.96e-12	1.95e-11
4	14	8.36e-14	1.01e-12	8.79e-12	2.19e-11
4	15	6.15e-14	6.67e-13	4.32e-12	1.25e-11
5	0	7.01e-12	6.80e-12	5.62e-12	4.77e-12
5	1	4.52e-11	5.41e-11	6.21e-11	6.17e-11
5	2	3.49e-11	3.22e-11	2.74e-11	2.46e-11
5	3	1.22e-10	1.33e-10	1.68e-10	1.97e-10
5	4	6.32e-11	5.48e-11	4.78e-11	4.52e-11
5	6	5.77e-11	5.69e-11	5.39e-11	5.35e-11
5	7	1.01e-10	1.41e-10	2.09e-10	2.64e-10
5	8	2.43e-11	3.58e-11	4.21e-11	4.54e-11
5	9	3.18e-11	6.82e-11	1.15e-10	1.36e-10
5	10	7.53e-12	1.78e-11	2.86e-11	3.47e-11
5	11	6.25e-12	2.33e-11	5.67e-11	7.54e-11
5	12	1.89e-12	7.33e-12	1.73e-11	2.56e-11
5	13	7.20e-13	5.29e-12	2.30e-11	3.97e-11
5	14	2.97e-13	2.14e-12	8.68e-12	1.75e-11
5	15	5.65e-14	8.33e-13	7.79e-12	1.97e-11
6	0	9.15e-12	1.18e-11	1.42e-11	1.38e-11
6	1	1.47e-11	1.48e-11	1.33e-11	1.18e-11
6	2	5.53e-11	6.49e-11	7.60e-11	7.69e-11
6	3	3.60e-11	3.42e-11	3.06e-11	2.87e-11
6	4	1.26e-10	1.35e-10	1.70e-10	2.02e-10
6	5	6.34e-11	5.48e-11	4.80e-11	4.64e-11
6	7	5.45e-11	5.46e-11	5.20e-11	5.24e-11
6	8	9.18e-11	1.33e-10	2.00e-10	2.53e-10
6	9	2.05e-11	3.21e-11	3.93e-11	4.32e-11
6	10	2.66e-11	6.08e-11	1.06e-10	1.27e-10
6	11	5.77e-12	1.52e-11	2.60e-11	3.23e-11
6	12	4.80e-12	2.00e-11	5.15e-11	6.96e-11
6	13	1.27e-12	5.92e-12	1.55e-11	2.35e-11
6	14	5.06e-13	4.43e-12	2.08e-11	3.65e-11
6	15	2.09e-13	1.77e-12	7.82e-12	1.60e-11
7	0	3.14e-12	3.40e-12	3.46e-12	3.26e-12
7	1	1.71e-11	2.27e-11	2.94e-11	2.99e-11
7	2	1.78e-11	1.81e-11	1.74e-11	1.64e-11
7	3	5.99e-11	6.92e-11	8.11e-11	8.36e-11
7	4	3.75e-11	3.55e-11	3.20e-11	3.09e-11
7	5	1.30e-10	1.38e-10	1.72e-10	2.04e-10
7	6	6.41e-11	5.51e-11	4.79e-11	4.68e-11
7	8	4.90e-11	5.14e-11	5.00e-11	5.10e-11
7	9	8.39e-11	1.26e-10	1.92e-10	2.45e-10
7	10	1.71e-11	2.88e-11	3.71e-11	4.13e-11
7	11	2.23e-11	5.47e-11	9.92e-11	1.20e-10
7	12	4.39e-12	1.31e-11	2.39e-11	3.03e-11
7	13	3.65e-12	1.73e-11	4.73e-11	6.50e-11
7	14	8.85e-13	4.88e-12	1.40e-11	2.18e-11
7	15	3.72e-13	3.79e-12	1.91e-11	3.40e-11
8	0	2.45e-12	3.71e-12	5.92e-12	6.61e-12
8	1	7.42e-12	7.64e-12	8.09e-12	8.10e-12
8	2	2.04e-11	2.68e-11	3.53e-11	3.73e-11
8	3	2.07e-11	2.04e-11	1.95e-11	1.91e-11
8	4	6.43e-11	7.28e-11	8.39e-11	8.71e-11
8	5	3.93e-11	3.66e-11	3.27e-11	3.21e-11
8	6	1.35e-10	1.41e-10	1.74e-10	2.06e-10
8	7	6.13e-11	5.40e-11	4.73e-11	4.65e-11
8	9	4.64e-11	4.98e-11	4.89e-11	4.99e-11
8	10	7.72e-11	1.21e-10	1.86e-10	2.38e-10
8	11	1.41e-11	2.61e-11	3.52e-11	3.97e-11
8	12	1.87e-11	4.95e-11	9.34e-11	1.15e-10
8	13	3.29e-12	1.12e-11	2.22e-11	2.86e-11
8	14	2.85e-12	1.51e-11	4.40e-11	6.14e-11
8	15	6.30e-13	4.10e-12	1.29e-11	2.04e-11
9	0	1.63e-12	1.63e-12	1.95e-12	2.18e-12
9	1	4.36e-12	6.65e-12	1.16e-11	1.41e-11
9	2	9.72e-12	9.76e-12	1.04e-11	1.11e-11
9	3	2.26e-11	2.93e-11	3.82e-11	4.09e-11
9	4	2.19e-11	2.15e-11	2.05e-11	2.06e-11
9	5	6.83e-11	7.61e-11	8.63e-11	8.93e-11

9	6	4.00e-11	3.71e-11	3.31e-11	3.27e-11
9	7	1.39e-10	1.45e-10	1.76e-10	2.08e-10
9	8	6.15e-11	5.42e-11	4.73e-11	4.64e-11
9	10	4.28e-11	4.79e-11	4.80e-11	4.90e-11
9	11	7.08e-11	1.15e-10	1.82e-10	2.33e-10
9	12	1.24e-11	2.42e-11	3.40e-11	3.85e-11
9	13	1.57e-11	4.48e-11	8.83e-11	1.10e-10
9	14	2.56e-12	9.76e-12	2.08e-11	2.73e-11
9	15	2.22e-12	1.33e-11	4.12e-11	5.83e-11
10	0	5.35e-13	8.13e-13	2.00e-12	2.96e-12
10	1	3.46e-12	3.43e-12	4.29e-12	5.25e-12
10	2	5.48e-12	8.00e-12	1.40e-11	1.76e-11
10	3	1.10e-11	1.10e-11	1.17e-11	1.29e-11
10	4	2.53e-11	3.18e-11	4.04e-11	4.31e-11
10	5	2.26e-11	2.23e-11	2.12e-11	2.15e-11
10	6	7.26e-11	7.91e-11	8.83e-11	9.08e-11
10	7	3.96e-11	3.71e-11	3.35e-11	3.31e-11
10	8	1.43e-10	1.48e-10	1.78e-10	2.09e-10
10	9	5.99e-11	5.39e-11	4.74e-11	4.62e-11
10	11	3.91e-11	4.61e-11	4.73e-11	4.82e-11
10	12	6.54e-11	1.10e-10	1.76e-10	2.28e-10
10	13	1.04e-11	2.23e-11	3.29e-11	3.76e-11
10	14	1.32e-11	4.10e-11	8.42e-11	1.06e-10
10	15	2.07e-12	8.76e-12	1.98e-11	2.63e-11
11	0	7.81e-13	7.01e-13	9.42e-13	1.36e-12
11	1	9.99e-13	1.45e-12	3.88e-12	6.32e-12
11	2	4.76e-12	4.47e-12	5.51e-12	7.15e-12
11	3	6.42e-12	9.14e-12	1.56e-11	1.97e-11
11	4	1.23e-11	1.21e-11	1.26e-11	1.40e-11
11	5	2.77e-11	3.40e-11	4.23e-11	4.48e-11
11	6	2.33e-11	2.29e-11	2.17e-11	2.20e-11
11	7	7.65e-11	8.18e-11	9.01e-11	9.22e-11
11	8	3.88e-11	3.71e-11	3.38e-11	3.33e-11
11	9	1.46e-10	1.51e-10	1.80e-10	2.10e-10
11	10	5.77e-11	5.35e-11	4.75e-11	4.61e-11
11	12	3.73e-11	4.53e-11	4.71e-11	4.79e-11
11	13	6.08e-11	1.06e-10	1.73e-10	2.24e-10
11	14	8.98e-12	2.05e-11	3.16e-11	3.65e-11
11	15	1.10e-11	3.71e-11	8.00e-11	1.02e-10
12	0	1.37e-13	1.58e-13	6.17e-13	1.32e-12
12	1	1.52e-12	1.40e-12	2.02e-12	3.25e-12
12	2	1.22e-12	1.81e-12	4.83e-12	8.10e-12
12	3	5.13e-12	4.94e-12	6.19e-12	8.30e-12
12	4	7.25e-12	1.02e-11	1.69e-11	2.11e-11
12	5	1.31e-11	1.28e-11	1.32e-11	1.47e-11
12	6	3.00e-11	3.62e-11	4.40e-11	4.61e-11
12	7	2.34e-11	2.33e-11	2.22e-11	2.24e-11
12	8	7.98e-11	8.41e-11	9.16e-11	9.31e-11
12	9	3.97e-11	3.79e-11	3.45e-11	3.37e-11
12	10	1.50e-10	1.53e-10	1.81e-10	2.11e-10
12	11	5.80e-11	5.42e-11	4.81e-11	4.63e-11
12	13	3.51e-11	4.41e-11	4.67e-11	4.74e-11
12	14	5.58e-11	1.02e-10	1.68e-10	2.19e-10
12	15	7.63e-12	1.92e-11	3.11e-11	3.60e-11
13	0	2.74e-13	2.51e-13	4.17e-13	8.26e-13
13	1	2.47e-13	3.03e-13	1.26e-12	2.90e-12
13	2	1.79e-12	1.71e-12	2.57e-12	4.40e-12
13	3	1.43e-12	2.15e-12	5.56e-12	9.21e-12
13	4	5.33e-12	5.33e-12	6.70e-12	9.03e-12
13	5	8.10e-12	1.13e-11	1.82e-11	2.23e-11
13	6	1.30e-11	1.31e-11	1.37e-11	1.51e-11
13	7	3.17e-11	3.80e-11	4.55e-11	4.71e-11
13	8	2.29e-11	2.34e-11	2.25e-11	2.27e-11
13	9	8.24e-11	8.61e-11	9.27e-11	9.39e-11
13	10	3.91e-11	3.80e-11	3.50e-11	3.40e-11
13	11	1.54e-10	1.56e-10	1.83e-10	2.12e-10
13	12	5.73e-11	5.42e-11	4.84e-11	4.63e-11
13	14	3.22e-11	4.22e-11	4.60e-11	4.70e-11
13	15	5.06e-11	9.64e-11	1.64e-10	2.15e-10
14	0	4.14e-14	4.65e-14	2.24e-13	6.28e-13
14	1	4.92e-13	4.87e-13	8.89e-13	1.96e-12
14	2	2.96e-13	3.85e-13	1.63e-12	3.77e-12
14	3	1.94e-12	1.90e-12	2.92e-12	5.11e-12
14	4	1.64e-12	2.50e-12	6.21e-12	1.00e-11
14	5	5.74e-12	5.79e-12	7.19e-12	9.57e-12
14	6	8.88e-12	1.24e-11	1.94e-11	2.32e-11
14	7	1.32e-11	1.36e-11	1.41e-11	1.55e-11
14	8	3.39e-11	4.00e-11	4.70e-11	4.81e-11
14	9	2.30e-11	2.37e-11	2.29e-11	2.30e-11
14	10	8.51e-11	8.84e-11	9.42e-11	9.47e-11
14	11	3.91e-11	3.81e-11	3.52e-11	3.41e-11
14	12	1.56e-10	1.58e-10	1.83e-10	2.11e-10
14	13	5.52e-11	5.33e-11	4.84e-11	4.64e-11
14	15	2.97e-11	4.04e-11	4.53e-11	4.65e-11
15	0	7.63e-14	8.26e-14	1.76e-13	4.85e-13
15	1	7.92e-14	9.44e-14	4.75e-13	1.39e-12
15	2	5.94e-13	6.05e-13	1.13e-12	2.64e-12
15	3	3.68e-13	4.72e-13	1.92e-12	4.32e-12
15	4	2.18e-12	2.14e-12	3.24e-12	5.62e-12
15	5	1.97e-12	2.93e-12	6.86e-12	1.07e-11
15	6	6.61e-12	6.45e-12	7.74e-12	1.00e-11

15	7	9.99e-12	1.37e-11	2.06e-11	2.41e-11
15	8	1.35e-11	1.41e-11	1.47e-11	1.59e-11
15	9	3.60e-11	4.21e-11	4.85e-11	4.90e-11
15	10	2.40e-11	2.45e-11	2.36e-11	2.33e-11
15	11	8.63e-11	8.96e-11	9.49e-11	9.51e-11
15	12	3.85e-11	3.87e-11	3.61e-11	3.47e-11
15	13	1.56e-10	1.58e-10	1.83e-10	2.11e-10
15	14	5.35e-11	5.24e-11	4.83e-11	4.64e-11

Nota : Voir E.7.1 pour les matrices d'ajustement en température (10-100 K) des taux jusqu'à $J = 50$.

Annexe C

Annexes du chapitre 5

Sommaire

C.1 Développement du potentiel 9d dans le système <i>body-fixed</i> 2	177
C.1.1 Préambule	177
C.1.2 Les symétries du potentiel	178
Réalité du potentiel	178
Symétrie C_s (plan de H_2O)	178
Symétrie par échange des noyaux de H_2	179
Rotation de l'eau suivie d'échange des liaisons OH	179
Symétrie C_2 (plan yz)	180
Symétrie d'inversion	180
C.1.3 Synthèse	180
C.1.4 Formules d'ajustement	181
C.2 Dérivées du potentiel dans un repère <i>space-fixed</i>	183
C.3 Réalité de la base	185
C.4 Algorithme de Krylov	188
C.4.1 Etats excités	189
C.4.2 Convergence et précision de l'algorithme	189
C.5 Changement de coordonnées pour les espèces isotopées	190

C.1 Développement du potentiel 9d dans le système *body-fixed* 2

C.1.1 Préambule

Pour le système que nous étudions ici, nous nous comparons essentiellement à Sheldon Green (137; 72). S'il était toujours consciencieux et soigneux dans ses développements analytiques, une chose n'a pas été sans nous poser des problèmes. Sa référence en matière d'algèbre angulaire est un livre de Silver, qui est absolument introuvable, en tout cas en Europe. Quand on sait le caractère arbitraire des conventions de norme et de phase dans le domaine, le lecteur comprendra que nous y avons parfois perdu quelques cheveux... Nous essaierons donc toujours de donner nos conventions, afin qu'aucun quiproquo n'advienne.

C.1.2 Les symétries du potentiel

Le système *body fixed 2* (BF2) est celui que nous décrivions au début du chapitre 3 comme une des alternatives aux conventions couramment utilisées. Pour rappel, le repère orientant le projectile voit son axe z colinéaire au vecteur intermoléculaire. Nous l'avons choisi pour exprimer les symétries car elles sont plus facilement visualisables que dans l'autre système de coordonnées.

Dans ce système, partons d'une expression générale et non normée du potentiel, ne supposant aucune symétrie (143).

$$V(R, \theta, \phi, \theta_2, \phi_2, \chi) = \sum_{p_1 q_1 p_2 q_2, \{k\}}^1 v_{p_1 q_1 p_2 q_2, \{k\}}(R) T_{p_1 q_1 p_2 q_2}(\theta, \phi, \theta_2, \phi_2) \text{poly}_{\{k\}}(\chi) \quad (\text{C.1})$$

avec

$$T_{p_1 q_1 p_2 q_2}(\theta, \phi, \theta_2, \phi_2) = D_{q_1 q_2}^{p_1}(\phi, \theta, 0) D_{q_2 0}^{p_2}(\phi_2, \theta_2, 0) \quad (\text{C.2})$$

où *poly* est un des monômes du développement de Taylor sur les coordonnées intramoléculaires. La somme sur p_1 et p_2 sera toujours sous-entendue, alors que celle sur q_1 et q_2 sera parfois explicitée pour établir les règles de symétries. Etudions à présent les différentes symétries.

Réalité du potentiel

Elle impose $V = V^*$. Or

$$\begin{aligned} V^* &= \sum v_{p_1 q_1 p_2 q_2, \{k\}}^*(R) D_{q_1 q_2}^{p_1}(\phi, \theta, 0)^* D_{q_2 0}^{p_2}(\phi_2, \theta_2, 0)^* \text{poly}_{\{k\}}(\chi) \\ &= \sum v_{p_1 q_1 p_2 q_2, \{k\}}^*(R) (-1)^{q_1 - q_2} D_{-q_1 - q_2}^{p_1}(\phi, \theta, 0) (-1)^{q_2} D_{-q_2 0}^{p_2}(\phi_2, \theta_2, 0) \text{poly}_{\{k\}}(\chi) \\ &= \sum v_{p_1 - q_1 p_2 - q_2, \{k\}}^*(R) (-1)^{q_1} D_{q_1 q_2}^{p_1}(\phi, \theta, 0) D_{q_2 0}^{p_2}(\phi_2, \theta_2, 0) \text{poly}_{\{k\}}(\chi) \\ &\Rightarrow (-1)^{q_1} v_{p_1 - q_1 p_2 - q_2, \{k\}}^* = v_{p_1 q_1 p_2 q_2, \{k\}} \\ &\Leftrightarrow (-1)^{q_1} v_{p_1 q_1 p_2 q_2, \{k\}}^* = v_{p_1 - q_1 p_2 - q_2, \{k\}} \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

Symétrie C_s (plan de H_2O)

Cette symétrie implique les transformations d'angles suivantes :

$$\begin{pmatrix} \theta \\ \phi \\ \theta_2 \\ \phi_2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \theta \\ -\phi \\ \theta_2 \\ -\phi_2 \end{pmatrix} \quad (\text{C.4})$$

Mais dans nos conventions (et donc celles de (29))

$$\begin{aligned} D_{MN}^I(-\phi, \theta, 0) &= D_{MN}^I(\phi, \theta, 0)^* = (-1)^{M-N} D_{-M-N}^I(\phi, \theta, 0) \\ &\Rightarrow V(R, \theta, -\phi, \theta_2, -\phi_2, \chi) \\ &= \sum v_{p_1 q_1 p_2 q_2, \{k\}}(R) D_{q_1 q_2}^{p_1}(-\phi, \theta, 0) D_{q_2 0}^{p_2}(-\phi_2, \theta_2, 0) \text{poly}_{\{k\}}(\chi) \\ &= \sum v_{p_1 q_1 p_2 q_2, \{k\}}(R) (-1)^{q_1 - q_2} D_{-q_1 - q_2}^{p_1}(\phi, \theta, 0) (-1)^{q_2} D_{-q_2 0}^{p_2}(\phi_2, \theta_2, 0) \text{poly}_{\{k\}}(\chi) \\ &\Rightarrow v_{p_1 q_1 p_2 q_2, \{k\}} = (-1)^{q_1} v_{p_1 - q_1 p_2 - q_2, \{k\}} \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

¹Dans cette relation, et dans les calculs suivants, $\{k\}$ symbolisera toujours l'ensemble des exposants du polynôme de Taylor.

Si l'on combine C.3 et C.5, on obtient

$$v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{i\}} = v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{i\}}^* \quad (\text{C.6})$$

Les coefficients sont donc réels, ce qui veut dire que l'on peut ne conserver que la partie réelle de la base. C'est ce qui conduit à la disparition des sinus dans cette formulation.

Symétrie par échange des noyaux de H_2

Cette symétrie implique les transformations d'angles suivantes :

$$\begin{pmatrix} \theta \\ \phi \\ \theta_2 \\ \phi_2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \theta \\ \phi \\ \pi - \theta_2 \\ \pi + \phi_2 \end{pmatrix} \quad (\text{C.7})$$

Notons que

$$\begin{aligned} D_{q_2 0}^{p_2}(\pi + \phi_2, \pi - \theta_2, 0) &= (-1)^{q_2} D_{q_2 0}^{p_2}(\phi_2, \pi - \theta_2, 0) \\ &= (-1)^{q_2 + p_2 - q_2} D_{q_2 - 0}^{p_2}(\phi_2, \theta_2, 0) \end{aligned}$$

On a ainsi

$$\begin{aligned} &V(R, \theta, \phi, \pi - \theta_2, \pi + \phi_2, \chi) \\ &= \sum v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{i\}} (-1)^{p_2} D_{q_1 q_2}^{p_1}(\phi, \theta, 0) D_{q_2 0}^{p_2}(\phi_2, \theta_2, 0) \text{poly}_{\{k\}}(\chi) \\ &\Rightarrow v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{i\}} = (-1)^{p_2} v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{i\}} \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

Donc p_2 est pair.

Rotation de l'eau suivie d'échange des liaisons OH

Si l'on tourne l'eau de 180° autour de l'axe z , et qu'ensuite on échange les longueurs des deux liaisons OH, on se retrouve, du point de vue de la configuration, dans la situation initiale. Cela revient à faire $\phi \rightarrow \phi + \pi$ et $r_a \rightarrow -r_a$. Calculons donc

$$D_{q_1 q_2}^{p_1}(\phi + \pi, \theta, 0) = (-1)^{q_1} D_{q_1 q_2}^{p_1}(\phi, \theta, 0) \quad (\text{C.9})$$

$$\begin{aligned} &\Rightarrow V(R, \theta, \phi + \pi, \theta_2, \phi_2, r_H, \alpha, r_s, -r_a) \\ &= \sum v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{i\}} (-1)^{q_1} D_{q_1 q_2}^{p_1}(\phi, \theta, 0) D_{q_2 0}^{p_2}(\phi_2, \theta_2, 0) \text{poly}_{\{k\}}(\chi) (-1)^{k_a} \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

Et l'égalité du potentiel dans les deux configurations impose donc

$$(-1)^{q_1 + k_a} = 1 \quad (\text{C.11})$$

ce qui veut dire que q_1 et k_a doivent avoir la **même parité**.

Symétrie C_2 (plan yz)

Sous cette symétrie

$$\begin{pmatrix} \theta \\ \phi \\ \theta_2 \\ \phi_2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \theta \\ \pi - \phi \\ \theta_2 \\ -\phi_2 \end{pmatrix} \quad (\text{C.12})$$

Cette symétrie est brisée lorsque l'on prend en compte le stretching asymétrique. Par contre, elle reste vraie si $r_a = 0$, ou si $k_a = 0$. Etudions-en donc les conséquences au niveau des coefficients. On a

$$\begin{aligned} D_{q_1 q_2}^{p_1}(\pi - \phi, \theta, 0) &= (-1)^{q_1} D_{q_1 q_2}^{p_1}(\phi, \theta, 0)^* \\ &= (-1)^{q_1} (-1)^{q_1 - q_2} D_{-q_1 - q_2}^{p_1}(\phi, \theta, 0) \\ &= (-1)^{q_2} D_{-q_1 - q_2}^{p_1}(\phi, \theta, 0), \\ D_{q_2 0}^{p_2}(-\phi_2, \theta_2, 0) &= D_{q_2 0}^{p_2}(\phi_2, \theta_2, 0)^* \\ &= (-1)^{q_2} D_{-q_2 0}^{p_2}(\phi_2, \theta_2, 0) \end{aligned}$$

Ainsi,

$$C_2 \Rightarrow v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{i\}} = v_{p_1 - q_1 p_2 - q_2 \{i\}} \quad (\text{C.13})$$

Et l'on voit effectivement que si l'on pose $k_a = 0$, cela implique par la symétrie (C.11) que q_1 est pair, et donc, par C_s , on retrouve (C.13).

Symétrie d'inversion

De cette symétrie, Claire Rist (143) a montré que si l'on supposait que le potentiel était somme d'interaction à deux corps, elle imposait dans ce système de coordonnées

$$v_{p_1 q_1 p_2 - q_2} = v_{p_1 q_1 p_2 q_2} \quad (\text{C.14})$$

L'introduction de la dépendance intramoléculaire ne change pas ce résultat. Si on fixe la forme des molécules, le résultat C.14 est général. Or la symétrie d'inversion ne change pas la configuration interne des molécules. (Même la coordonnée de stretch antisymétrique ne change pas de signe sous cette opération.) Cette symétrie imposerait donc, si le potentiel était somme d'interactions à deux corps

$$v_{p_1 q_1 p_2 - q_2 \{k\}} = v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{k\}} \quad (\text{C.15})$$

La propension de ces termes à être vraiment égaux si on les met tous deux dans la base d'ajustement nous renseigne donc sur le caractère « bi-corporel » de l'interaction.

C.1.3 Synthèse

Récapitulons. Les symétries toujours vraies sont : la réalité du potentiel ; la symétrie C_s ; la symétrie par inversion des noyaux de H_2 ; la symétrie par rotation puis inversion de l'eau. Ces

symétries impliquent les relations suivantes sur les coefficients :

$$v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{ki\}} = v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{k\}}^* \quad (\text{C.16})$$

$$v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{k\}} = (-1)^{q_1} v_{p_1 - q_1 p_2 - q_2 \{k\}} \quad (\text{C.17})$$

$$p_2 = 2n, n \in \mathbb{N} \quad (\text{C.18})$$

$$(-1)^{q_1} = (-1)^{k_a} \quad (\text{C.19})$$

Alors que deux symétries ne sont plus vraies : C_2 et l'inversion de toutes les coordonnées sous hypothèse d'un potentiel somme de termes à deux corps. Elles auraient impliqué

$$v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{k\}} = v_{p_1 - q_1 p_2 - q_2 \{k\}} \quad (\text{C.20})$$

$$v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{k\}} = v_{p_1 q_1 p_2 - q_2 \{k\}} \quad (\text{C.21})$$

C.1.4 Formules d'ajustement

Tâchons à présent de retravailler quelque peu l'expression du potentiel à partir des quatre relations de symétrie toujours vérifiées.

Nous l'avons déjà dit, la réalité des coefficients implique celle de la base. De plus, on veut maintenant que les fonctions de base soient normées. Ceci nous conduit à écrire

$$V = 2 \sum v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{k\}} \cos(q_1 \phi + q_2 \phi_2) d_{q_1 q_2}^{p_1}(\theta) d_{q_2 0}^{p_2}(\theta_2) \frac{\sqrt{2p_1 + 1} \sqrt{2p_2 + 1}}{4\pi^2} \text{poly}_{\{k\}}(\chi) \quad (\text{C.22})$$

On peut voir dans cette somme que tant q_1 que q_2 peuvent prendre des valeurs aussi bien positives que négatives. On décompose la somme de la manière suivante, en oubliant provisoirement la normalisation :

$$\begin{aligned} \sum_{q_1 q_2} \dots &= \sum_{q_1 \geq 0, q_2 \geq 0} \frac{1}{1 + \delta_{q_1 0}} \frac{1}{1 + \delta_{q_2 0}} \dots + \sum_{q_1 \geq 0, q_2 \leq 0} \frac{1}{1 + \delta_{q_1 0}} \frac{1}{1 + \delta_{q_2 0}} \dots \\ &+ \sum_{q_1 \leq 0, q_2 \geq 0} \frac{1}{1 + \delta_{q_1 0}} \frac{1}{1 + \delta_{q_2 0}} \dots + \sum_{q_1 \leq 0, q_2 \leq 0} \frac{1}{1 + \delta_{q_1 0}} \frac{1}{1 + \delta_{q_2 0}} \dots \end{aligned} \quad (\text{C.23})$$

Appelons ces sommes respectivement $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3$ et Σ_4 . On a que

$$\begin{aligned} \Sigma_4 &= \sum_{q_1 \leq 0, q_2 \leq 0} \frac{1}{1 + \delta_{q_1 0}} \frac{1}{1 + \delta_{q_2 0}} v_{p_1 q_1 p_2 q_2} \cos(q_1 \phi + q_2 \phi_2) d_{q_1 q_2}^{p_1}(\theta) d_{q_2 0}^{p_2}(\theta_2) \text{poly}(\cdot) \\ &= \sum_{r_1 \geq 0, r_2 \geq 0} \frac{1}{1 + \delta_{r_1 0}} \frac{1}{1 + \delta_{r_2 0}} v_{p_1 - r_1 p_2 - r_2} \cos(-r_1 \phi - r_2 \phi_2) d_{-r_1 - r_2}^{p_1}(\theta) d_{-r_2 0}^{p_2}(\theta_2) \text{poly}(\cdot) \\ &= \sum_{r_1 \geq 0, r_2 \geq 0} \frac{1}{1 + \delta_{r_1 0}} \frac{1}{1 + \delta_{r_2 0}} (-1)^{r_1} v_{p_1 r_1 p_2 r_2} \\ &\quad \times \cos(r_1 \phi + r_2 \phi_2) (-1)^{r_1 - r_2} d_{r_1 r_2}^{p_1}(\theta) (-1)^{r_2} d_{r_2 0}^{p_2}(\theta_2) \text{poly}(\cdot) \\ &= \sum_{q_1 \geq 0, q_2 \geq 0} \frac{1}{1 + \delta_{q_1 0}} \frac{1}{1 + \delta_{q_2 0}} v_{p_1 q_1 p_2 q_2} \cos(q_1 \phi + q_2 \phi_2) d_{q_1 q_2}^{p_1}(\theta) d_{q_2 0}^{p_2}(\theta_2) \text{poly}(\cdot) \\ &= \Sigma_1 \end{aligned} \quad (\text{C.24})$$

D'autre part,

$$\Sigma_2 = \sum_{q_1 \geq 0, q_2 \leq 0} \frac{1}{1 + \delta_{q_1 0}} \frac{1}{1 + \delta_{q_2 0}} v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{i\}} \cos(q_1 \phi + q_2 \phi_2) d_{q_1 q_2}^{p_1}(\theta) d_{q_2 0}^{p_2}(\theta_2) \text{poly}(\cdot) \quad (\text{C.25})$$

Alors que

$$\begin{aligned}
\Sigma_3 &= \sum_{q_1 \leq 0, q_2 \geq 0} \frac{1}{1 + \delta_{q_1 0}} \frac{1}{1 + \delta_{q_2 0}} v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{i\}} \cos(q_1 \phi + q_2 \phi_2) d_{q_1 q_2}^{p_1}(\theta) d_{q_2 0}^{p_2}(\theta_2) \text{poly}(\cdot) \\
&= \sum_{q_1 \leq 0, q_2 \geq 0} \frac{1}{1 + \delta_{r_1 0}} \frac{1}{1 + \delta_{q_2 0}} (-1)^{q_1} v_{p_1 - q_1 p_2 - q_2 \{k\}} \\
&\quad \times \cos(-q_1 \phi - q_2 \phi_2) (-1)^{q_1 - q_2} d_{-q_1 - q_2}^{p_1}(\theta) (-1)^{q_2} d_{-q_2 0}^{p_2}(\theta_2) \text{poly}(\cdot) \\
&= \sum_{q_1 \geq 0, q_2 \leq 0} \frac{1}{1 + \delta_{q_1 0}} \frac{1}{1 + \delta_{q_2 0}} v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{k\}} \cos(q_1 \phi + q_2 \phi_2) d_{q_1 q_2}^{p_1}(\theta) d_{q_2 0}^{p_2}(\theta_2) \text{poly}(\cdot) \\
&= \Sigma_2
\end{aligned} \tag{C.26}$$

Ceci nous conduit à écrire (avec la normalisation)

$$\begin{aligned}
V &= 2(\Sigma_1 + \Sigma_2) \\
&= 4 \sum_{q_1 \geq 0, q_2 \geq 0} \frac{1}{1 + \delta_{q_1 0}} \frac{1}{1 + \delta_{q_2 0}} v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{k\}} \cos(q_1 \phi + q_2 \phi_2) \\
&\quad \times \frac{\sqrt{2p_1 + 1} \sqrt{2p_2 + 1}}{4\pi^2} d_{q_1 q_2}^{p_1}(\theta) d_{q_2 0}^{p_2}(\theta_2) \text{poly}(\cdot) \\
&+ 4 \sum_{q_1 \geq 0, q_2 \leq 0} \frac{1}{1 + \delta_{q_1 0}} \frac{1}{1 + \delta_{q_2 0}} v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{k\}} \cos(q_1 \phi + q_2 \phi_2) \\
&\quad \times \frac{\sqrt{2p_1 + 1} \sqrt{2p_2 + 1}}{4\pi^2} d_{q_1 q_2}^{p_1}(\theta) d_{q_2 0}^{p_2}(\theta_2) \text{poly}(\cdot)
\end{aligned} \tag{C.27}$$

Cette expression est vraie en toute généralité. Il convient cependant de l'arranger quelque peu pour la rendre applicable numériquement. Pour cela, remarquons encore les cas particuliers suivants : lorsque $q_1 = 0$, on voit apparaître dans Σ_1

$$\cos(q_2 \phi_2) d_{0 q_2}^{p_1}(\theta) d_{q_2 0}^{p_2}(\theta_2), q_2 \geq 0 \tag{C.28}$$

Alors que dans Σ_2 vient le terme

$$\cos(r_2 \phi_2) d_{0 r_2}^{p_1}(\theta) d_{r_2 0}^{p_2}(\theta_2), r_2 \leq 0 \tag{C.29}$$

On voit donc que si les p_1 et p_2 sont égaux tandis que $q_2 = -r_2$, les deux termes sont égaux. On peut donc restreindre Σ_2 à q_1 strictement positif, en éliminant le facteur $\frac{1}{1 + \delta_{q_1 0}}$.

De plus, le même problème se présente lorsque c'est q_2 qui est nul. Cela conduit également à l'élimination de ce terme dans la somme. Le potentiel s'écrit donc explicitement

$$\begin{aligned}
V &= 4 \sum_{p_1, p_2} \sum_{q_1=0}^{p_1} \sum_{q_2=0}^{\min(p_1, p_2)} \sum_{\{k\}} v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{k\}} \cos(q_1 \phi + q_2 \phi_2) \frac{\sqrt{2p_1 + 1} \sqrt{2p_2 + 1}}{4\pi^2} \\
&\quad \times d_{q_1 q_2}^{p_1}(\theta) d_{q_2 0}^{p_2}(\theta_2) (r_H - r_H^0)^{k_H} (\alpha - \alpha_0)^{k_b} (r_s - r_s^0)^{k_s} r_a^{k_a} \\
&+ 4 \sum_{p_1, p_2} \sum_{q_1=1}^{p_1} \sum_{q_2=-1}^{-\min(p_1, p_2)} \sum_{\{k\}} v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{k\}} \cos(q_1 \phi + q_2 \phi_2) \frac{\sqrt{2p_1 + 1} \sqrt{2p_2 + 1}}{4\pi^2} \\
&\quad \times d_{q_1 q_2}^{p_1}(\theta) d_{q_2 0}^{p_2}(\theta_2) (r_H - r_H^0)^{k_H} (\alpha - \alpha_0)^{k_b} (r_s - r_s^0)^{k_s} r_a^{k_a}
\end{aligned} \tag{C.30}$$

$$\tag{C.31}$$

Où, rappelons-le, p_2 est pair, tandis que q_1 et k_a ont la même parité.

Regardons à présent ce qui se passe si l'on suppose que la symétrie d'inversion reste vraie. On part de la relation (C.27). On retravaille le deuxième terme :

$$\begin{aligned}
& \sum_{q_1 \geq 0, q_2 \leq 0} \frac{1}{1 + \delta_{q_1 0}} \frac{1}{1 + \delta_{q_2 0}} v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{k\}} \cos(q_1 \phi + q_2 \phi_2) d_{q_1 q_2}^{p_1}(\theta) d_{q_2 0}^{p_2}(\theta_2) \\
&= \sum_{q_1 \geq 0, q_2 \geq 0} \frac{1}{1 + \delta_{q_1 0}} \frac{1}{1 + \delta_{-q_2 0}} v_{p_1 q_1 p_2 -q_2 \{k\}} \cos(q_1 \phi - q_2 \phi_2) d_{q_1 -q_2}^{p_1}(\theta) d_{-q_2 0}^{p_2}(\theta_2) \\
&= \sum_{q_1 \geq 0, q_2 \geq 0} \frac{1}{1 + \delta_{q_1 0}} \frac{1}{1 + \delta_{q_2 0}} v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{k\}} \cos(q_1 \phi - q_2 \phi_2) d_{q_1 -q_2}^{p_1}(\theta) (-1)^{q_2} d_{q_2 0}^{p_2}(\theta_2)
\end{aligned} \tag{C.32}$$

Et peut ainsi regrouper ce terme avec le premier de (C.27), ce qui donne

$$\begin{aligned}
V &= 4 \sum_{q_1 \geq 0, q_2 \geq 0} \frac{1}{1 + \delta_{q_1 0}} \frac{1}{1 + \delta_{q_2 0}} v_{p_1 q_1 p_2 q_2 \{k\}} \frac{\sqrt{2p_1 + 1} \sqrt{2p_2 + 1}}{4\pi^2} \\
&\quad \times d_{q_2 0}^{p_2}(\theta_2) \left[d_{q_1 q_2}^{p_1}(\theta) \cos(q_1 \phi + q_2 \phi_2) + (-1)^{q_2} d_{q_1 -q_2}^{p_1}(\theta) \cos(q_1 \phi - q_2 \phi_2) \right] \text{poly}_{\{k\}}(\chi)
\end{aligned} \tag{C.33}$$

Ce développement des symétries et de leurs implications, quoique laborieux, était nécessaire pour bien comprendre dans les articles de Green sur ce système (137; 72; 135) comment on arrivait à ses formulations. La nouveauté par rapport à lui étant la relation entre un indice de rotation et un exposant intramoléculaire. Cette relation reste vraie dans le système *body-fixed 1* (BF1) que nous avons finalement employé pour la version finale du potentiel (voir chapitre 5).

C.2 Dérivées du potentiel dans un repère *space-fixed*

Les dérivées du potentiel par rapport aux coordonnées internes sont triviales, et ne seront pas données ici. La différenciation par rapport aux angles est elle beaucoup moins évidente, et est donnée explicitement.

Pour cette application, on se place dans le système de coordonnées *space fixed* de Green (137), où les deux molécules sont mobiles. On développe ainsi le potentiel intermoléculaire (sans les coordonnées internes) sur une base de fonctions angulaires :

$$V(R, \theta, \phi, \theta', \phi', \alpha, \beta, \gamma) = \sum_{p_1 q_1 p_2 p} v_{p_1 q_1 p_2 p}(R) T_{p_1 q_1 p_2 p}(\theta, \phi, \theta', \phi', \alpha, \beta, \gamma) \tag{C.34}$$

Où

$$\begin{aligned}
T_{p_1 q_1 p_2 p}(\theta, \phi, \theta', \phi', \alpha, \beta, \gamma) &= (1 + \delta_{q_1 0})^{-1} \sum_{r_1 r_2 r} \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ r_1 & r_2 & r \end{pmatrix} Y_{p_2 r_2}(\theta', \phi') Y_{p r}(\theta, \phi) \\
&\quad \times \left[D_{q_1 r_1}^{p_1}(\alpha, \beta, \gamma) + (-1)^{p_1 + q_1 + p_2 + p} D_{-q_1 r_1}^{p_1}(\alpha, \beta, \gamma) \right]
\end{aligned} \tag{C.35}$$

Les $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ sont les symboles 3j de Wigner. Y_{lm} et les D_{\cdot} sont respectivement les harmoniques sphériques et les matrices de rotation de Wigner. La somme porte quant à elle sur $-p_1 < r_1 < p_1$, $-p_2 < r_2 < p_2$, et $r = -(r_1 + r_2)$.

Commençons par dériver de façon générique les fonctions composant notre base. Dans nos conventions, on a ((5))

$$\begin{aligned} & \frac{dP_l^m(\cos \theta)}{d\theta} \\ = & \frac{l \cos \theta P_l^m(\cos \theta) - (l+m)P_{l-1}^m(\cos \theta)}{\sqrt{1 - \cos^2 \theta}} \end{aligned} \quad (\text{C.36})$$

De plus, on a la relation entre les coefficients de normalisation

$$\begin{aligned} c(l-1, m) &= \sqrt{\frac{2(l-1)+1}{4\pi} \frac{(l-1-m)!}{(l-1+m)!}} \\ &= \sqrt{\frac{2l-1}{4\pi} \frac{(l-1-m)!}{(l-1+m)!}} \\ &= \sqrt{\frac{2l-1}{2l+1}} \sqrt{\frac{l+m}{l-m}} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \\ &= \sqrt{\frac{2l-1}{2l+1} \frac{l+m}{l-m}} c(l, m) \\ \Leftrightarrow c(l, m) &= \sqrt{\frac{2l+1}{2l-1} \frac{l-m}{l+m}} c(l-1, m) \end{aligned} \quad (\text{C.37})$$

Et on peut calculer les dérivées d' Y_{lm}

$$\begin{aligned} & \frac{\partial Y_l^m(\theta, \phi)}{\partial \theta} \\ = & c(l, m) e^{im\phi} \frac{dP_l^m(\cos \theta)}{d\theta} \\ = & c(l, m) e^{im\phi} \frac{l \cos \theta P_l^m(\cos \theta) - (l+m)P_{l-1}^m(\cos \theta)}{|\sin \theta|} \\ = & \frac{l \cos \theta Y_{lm}(\theta, \phi) - (l+m) \frac{c(l, m)}{c(l-1, m)} c(l-1, m) P_{l-1}^m(\cos \theta) e^{im\phi}}{|\sin \theta|} \\ = & \frac{l \cos \theta Y_{lm}(\theta, \phi) - \sqrt{\frac{2l+1}{2l-1}} (l-m)(l+m) Y_{l-1, m}(\theta, \phi)}{|\sin \theta|} \end{aligned} \quad (\text{C.38})$$

Ceci est la formule valable dans le domaine de définition des harmoniques sphériques. Cependant, on peut voir par calcul que si on étend ce domaine de définition à tout \mathbb{R} , le module du sinus disparaît pour laisser la formule

$$\frac{\partial Y_l^m(\theta, \phi)}{\partial \theta} = \frac{l \cos \theta Y_{lm}(\theta, \phi) - \sqrt{\frac{2l+1}{2l-1}} (l-m)(l+m) Y_{l-1, m}(\theta, \phi)}{\sin \theta} \quad (\text{C.39})$$

Passons aux matrices de rotation. Dans les conventions de Silver (151), on écrit

$$D_{q_1 r_1}^{p_1}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{i\gamma q_1} d_{q_1 r_1}^{p_1}(\beta) e^{i\alpha r_1} \quad (\text{C.40})$$

avec

$$d_{m' m}^j(\beta) = \langle j m' | \exp(i\beta \hat{J}_y) | j m \rangle \quad (\text{C.41})$$

les matrices de rotation réduites. Les conventions de Silver, bien évidemment, sont différentes de celles - plus couramment usitées - de Brink et Satchler (29). La correspondance s'écrit

$$d_{m'm}^j(\beta)^{Silver} = d_{-m'-m}^j(-\beta)^{BS} = d_{m'm}^j(\beta)^{BS} \quad (C.42)$$

le signe des deux exponentielles en α et γ étant quant à lui changé. On peut écrire

$$\hat{J}_y = -\frac{i}{2}(\hat{J}_+ - \hat{J}_-) \quad (C.43)$$

et ainsi

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\beta} d_{m'm}^j(\beta)^{Silver} &= \frac{d}{d\beta} d_{m'm}^j(\beta)^{BS} \\ &= -\langle jm' | \exp(-i\beta\hat{J}_y) i\hat{J}_y | jm \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \left\{ \langle jm' | \exp(-i\beta\hat{J}_y) \hat{J}_+ | jm \rangle - \langle jm' | \exp(-i\beta\hat{J}_y) \hat{J}_- | jm \rangle \right\} \\ &= -\frac{1}{2} \left\{ \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \langle jm' | \exp(-i\beta\hat{J}_y) | jm+1 \rangle \right. \\ &\quad \left. - \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \langle jm' | \exp(-i\beta\hat{J}_y) | jm-1 \rangle \right\} \\ &= -\frac{1}{2} \left\{ \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} d_{m'm+1}^j(\beta) - \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} d_{m'm-1}^j(\beta) \right\} \end{aligned} \quad (C.44)$$

C.3 Réalité de la base

Etudions plus en détail la question de la réalité de la base. Pour ceci, on regarde deux termes « symétriques » apparaissant dans cette dernière :

$$r_1, r_2, r = -(r_1 + r_2) \rightarrow \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ r_1 & r_2 & r \end{pmatrix}, Y_{p_2 r_2}, Y_{pr}, D_{q_1 r_1}^{p_1}, D_{-q_1 r_1}^{p_1} \quad (C.45)$$

$$\begin{aligned} -r_1, -r_2, -r = r_1 + r_2 &\rightarrow \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ -r_1 & -r_2 & -r \end{pmatrix} = (1)^{p_1+p_2+p} \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ r_1 & r_2 & r \end{pmatrix} \\ Y_{p_2 -r_2} &= (-1)^{r_2} Y_{p_2 r_2}^* \\ Y_{p -r} &= (-1)^r Y_{pr}^* \\ D_{q_1 -r_1}^{p_1} &= (-1)^{q_1 - r_1} D_{-q_1 r_1}^{p_1*} \\ D_{-q_1 -r_1}^{p_1} &= (-1)^{-q_1 - r_1} D_{q_1 r_1}^{p_1*} \\ &\rightarrow (1)^{p_1+p_2+p} \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ r_1 & r_2 & r \end{pmatrix} (-1)^{r_2} Y_{p_2 r_2}^* (-1)^r Y_{pr}^* \\ &\quad \times [(-1)^{q_1+r_1} D_{-q_1 r_1}^{p_1*} + (-1)^{p_1+q_1+p_2+p} (-1)^{-q_1-r_1} D_{q_1 r_1}^{p_1*}] \\ &= \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ r_1 & r_2 & r \end{pmatrix} Y_{p_2 r_2}^* Y_{pr}^* [D_{q_1 r_1}^{p_1*} + (-1)^{p_1+q_1+p_2+p} D_{-q_1 r_1}^{p_1*}] \end{aligned} \quad (C.46)$$

Et ainsi, si l'on effectue la somme de ces deux termes, on trouve

$$\begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ r_1 & r_2 & r \end{pmatrix} 2\Re [Y_{p_2 r_2} Y_{pr} \{D_{q_1 r_1}^{p_1} + (-1)^{p_1+q_1+p_2+p} D_{-q_1 r_1}^{p_1}\}] \quad (\text{C.47})$$

On peut donc restreindre la somme sur r_1 , r_2 , et r aux r_1 positifs. Cependant, il faut prendre garde au fait qu'en faisant cette démarche de regroupement, on sommerait deux fois les termes avec $r_1 = 0$. C'est pourquoi on ajoutera le facteur $\frac{1}{1+\delta_{r_1,0}}$.

Finalement, en se rappelant les définitions des Y_{lm} et des matrices de Wigner, on obtient pour le terme de base

$$\begin{aligned} & T_{p_1 q_1 p_2 p}(\theta, \phi, \theta', \phi', \alpha, \beta, \gamma) \\ &= (1 + \delta_{q_1 0})^{-1} \sum_{r_1 \geq 0, r_2 r} \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ r_1 & r_2 & r \end{pmatrix} \frac{2}{1 + \delta_{r_1, 0}} c(p_2, r_2) P_{p_2 r_2}(\cos \theta') c(p, r) P_{pr}(\cos \theta) \\ & \times [d_{q_1 r_1}^{p_1}(\beta) \cos(q_1 \gamma + r_1 \alpha + r \phi + r_2 \phi') + (-1)^{p_1+q_1+p_2+p} d_{-q_1 r_1}^{p_1}(\beta) \cos(-q_1 \gamma + r_1 \alpha + r \phi + r_2 \phi')] \end{aligned} \quad (\text{C.48})$$

On fait ainsi totalement disparaître la partie imaginaire, et il ne reste dans ce terme de base que des expressions réelles. On a à présent tous les outils pour exprimer les dérivées du potentiel, ou plutôt, ce qui revient au même, des termes de base. On a

$$\begin{aligned}
\frac{\partial T_{p_1 q_1 p_2 p}}{\partial \phi} &= (1 + \delta_{q_1 0})^{-1} \sum_{r_1 \geq 0, r_2 r} \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ r_1 & r_2 & r \end{pmatrix} \frac{2}{1 + \delta_{r_1, 0}} (-r) \\
&\times c(p_2, r_2) P_{p_2 r_2}(\cos \theta') c(p, r) P_{pr}(\cos \theta) \\
&\times [d_{q_1 r_1}^{p_1}(\beta) \sin(q_1 \gamma + r_1 \alpha + r \phi + r_2 \phi') + (-1)^{p_1 + q_1 + p_2 + p} id(-q_1)] \\
\frac{\partial T_{p_1 q_1 p_2 p}}{\partial \phi'} &= (1 + \delta_{q_1 0})^{-1} \sum_{r_1 \geq 0, r_2 r} \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ r_1 & r_2 & r \end{pmatrix} \frac{2}{1 + \delta_{r_1, 0}} (-r_2) c(p_2, r_2) P_{p_2 r_2}(\cos \theta') c(p, r) P_{pr}(\cos \theta) \\
&\times [d_{q_1 r_1}^{p_1}(\beta) \sin(q_1 \gamma + r_1 \alpha + r \phi + r_2 \phi') + (-1)^{p_1 + q_1 + p_2 + p} id(-q_1)] \\
\frac{\partial T_{p_1 q_1 p_2 p}}{\partial \theta} &= (1 + \delta_{q_1 0})^{-1} \sum_{r_1 \geq 0, r_2 r} \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ r_1 & r_2 & r \end{pmatrix} \frac{2}{1 + \delta_{r_1, 0}} c(p_2, r_2) P_{p_2 r_2}(\cos \theta') \\
&\times c(p, r) \frac{p \cos \theta P_{pr}(\cos \theta) - (p + r) P_{p-1, r}(\cos \theta)}{\sin \theta} \\
&\times [d_{q_1 r_1}^{p_1}(\beta) \cos(q_1 \gamma + r_1 \alpha + r \phi + r_2 \phi') + (-1)^{p_1 + q_1 + p_2 + p} id(-q_1)] \\
\frac{\partial T_{p_1 q_1 p_2 p}}{\partial \theta'} &= (1 + \delta_{q_1 0})^{-1} \sum_{r_1 \geq 0, r_2 r} \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ r_1 & r_2 & r \end{pmatrix} \frac{2}{1 + \delta_{r_1, 0}} c(p, r) P_{pr}(\cos \theta) \\
&\times c(p_2, r_2) \frac{p_2 \cos \theta P_{p_2 r_2}(\cos \theta) - (p_2 + r_2) P_{p_2-1, r_2}(\cos \theta)}{\sin \theta} \\
&\times [d_{q_1 r_1}^{p_1}(\beta) \cos(q_1 \gamma + r_1 \alpha + r \phi + r_2 \phi') + (-1)^{p_1 + q_1 + p_2 + p} id(-q_1)] \\
\frac{\partial T_{p_1 q_1 p_2 p}}{\partial \alpha} &= (1 + \delta_{q_1 0})^{-1} \sum_{r_1 \geq 0, r_2 r} \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ r_1 & r_2 & r \end{pmatrix} \frac{2}{1 + \delta_{r_1, 0}} (-r_1) c(p_2, r_2) P_{p_2 r_2}(\cos \theta') c(p, r) P_{pr}(\cos \theta) \\
&\times [d_{q_1 r_1}^{p_1}(\beta) \sin(q_1 \gamma + r_1 \alpha + r \phi + r_2 \phi') + (-1)^{p_1 + q_1 + p_2 + p} id(-q_1)] \\
\frac{\partial T_{p_1 q_1 p_2 p}}{\partial \gamma} &= (1 + \delta_{q_1 0})^{-1} \sum_{r_1 \geq 0, r_2 r} \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ r_1 & r_2 & r \end{pmatrix} \frac{2}{1 + \delta_{r_1, 0}} (-q_1) c(p_2, r_2) P_{p_2 r_2}(\cos \theta') c(p, r) P_{pr}(\cos \theta) \\
&\times [d_{q_1 r_1}^{p_1}(\beta) \sin(q_1 \gamma + r_1 \alpha + r \phi + r_2 \phi') - (-1)^{p_1 + q_1 + p_2 + p} id(-q_1)] \\
\frac{\partial T_{p_1 q_1 p_2 p}}{\partial \beta} &= (1 + \delta_{q_1 0})^{-1} \sum_{r_1 \geq 0, r_2 r} \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ r_1 & r_2 & r \end{pmatrix} \frac{2}{1 + \delta_{r_1, 0}} c(p_2, r_2) P_{p_2 r_2}(\cos \theta') c(p, r) P_{pr}(\cos \theta) \\
&\times \left(-\frac{1}{2} \right) \left[\left\{ \sqrt{p_1(p_1 + 1) - r_1(r_1 + 1)} d_{q_1 r_1 + 1}^{p_1}(\beta) - \sqrt{p_1(p_1 + 1) - r_1(r_1 - 1)} d_{q_1 r_1 - 1}^{p_1}(\beta) \right\} \right. \\
&\quad \times \cos(q_1 \gamma + r_1 \alpha + r \phi + r_2 \phi') \\
&\quad \left. + (-1)^{p_1 + q_1 + p_2 + p} id(-q_1) \right]
\end{aligned} \tag{C.49}$$

Notons que pour les dérivées par rapport à θ et θ' , nous avons suivi les conventions indiquées. Cependant, la routine numérique employée inclut le facteur $c(l, m)$ dans la définition des P_{lm} , ce qui fait que le terme $P_{p-1, r}$ se trouve multiplié non pas par $(p + r)$, mais par $\sqrt{\frac{2p+1}{2p-1}}(p + r)(p - r)$ (idem pour la dérivée par rapport à θ').

Toute puissance du numérique : pour vérifier ces magnifiques relations, rien de tel qu'une différence finie. Ce fut fait et les relations présentées ici furent ainsi validées.

C.4 Algorithme de Krylov

L'étude du complexe de van der Waals était aussi pour moi l'occasion d'une excursion du côté de l'analyse numérique. Il existe une série de codes génériques (89; 98) pour faire de la spectroscopie vdW, mais le but n'était pas de m'initier à un code de ce type. Je me plongeai donc dans un algorithme conçu par Pierre Valiron, pas encore publié à notre connaissance. Cet algorithme est particulièrement ciblé pour la résolution d'équations de Schrödinger stationnaires, mais on verra qu'il est plus général que cela. Ma tâche fut donc de programmer et valider cet algorithme, puis de l'appliquer à notre système.

Nous livrons ici cet algorithme² de détermination du spectre d'un problème hamiltonien unidimensionnel. Il est basé sur le principe variationnel, et peut être classé parmi les algorithmes de Krylov (149). Il permet de déterminer le spectre d'une matrice $N \times N$ sans jamais la rendre explicite, mais seulement par son action répétée sur un vecteur initial (ou un ensemble de vecteurs initiaux orthogonaux) de taille N . Cela présente le grand avantage de travailler en dimension $m \times N$, où m le nombre de vecteurs itérés, est généralement petit, au lieu de l'ordre N^3 nécessaire quand l'on fait une diagonalisation naïve.

Supposons donnée une matrice carrée A , de dimension N . On suppose de plus qu'elle a un spectre discret non dégénéré σ_A . Nous verrons que cette condition est remplie dans notre modèle de l'interaction vdW. Pour notre application, N sera simplement le nombre de points de grille de la variable spatiale r . Le but est donc de connaître les énergies $E_i \in \sigma_A$, ainsi que les vecteurs propres $\phi_i(r)$ de cette matrice. Supposons de plus que cette matrice est la représentation d'un opérateur hermitien. Nous savons alors quelle est son action sur n'importe quel vecteur. L'algorithme s'écrit

- Départ : choisir un vecteur initial normalisé v_p
- Itération : jusqu'à convergence, faire

$$\begin{aligned} v_0 &= v_p \\ v_k &\doteq A^k v_0 = A v_{k-1}, \quad k = 1, \dots, m-1 \\ \mathcal{K}_m(A, v) &= \{v_0, v_1, \dots, v_{m-1}\} \end{aligned}$$

$\mathcal{K}_m(A, v)$ est appelé sous-espace de Krylov de dimension m de A . Résoudre maintenant le problème aux valeurs propres restreint à $\mathcal{K}_m(A, v)$. Explicitement, construire les deux matrices

$$\begin{aligned} H_{ij} &\doteq \langle v_i | A | v_j \rangle = \langle v_i | v_{j+1} \rangle, \text{ la matrice hamiltonienne, et} \\ S_{ij} &\doteq \langle v_i | v_j \rangle, \text{ la matrice de recouvrement}^3. \end{aligned}$$

Résoudre ensuite $Hw = ES w$. w_0 est le vecteur associé à la plus petite valeur propre E_0 .
Poser $v_p = \sum_k w_0^k v_k$, $k = 0, \dots, m-1$ (passer le vecteur propre en représentation r)
Poser $v_p = v_p / \|v_p\|$.

²Note étymologique : contrairement à ce qui pourrait être cru, le mot *algorithme* n'est pas d'origine grecque, et n'a rien à voir avec rythme. Il est le résultat de la latinisation du nom d'un grand mathématicien arabe, Al Khowarizmi (780-850), considéré par certains comme le fondateur de l'algèbre moderne.

³ $\langle \cdot | \cdot \rangle$ est le produit scalaire standard : $\langle f | g \rangle = \int_{r_{min}}^{r_{max}} f(r)g(r)dr \simeq \sum_{i=1}^N f(r_i)g(r_i)\delta$, où $\delta = (r_{max} - r_{min})/N$.

C.4.1 Etats excités

Montrons maintenant comment une simple généralisation de l'algorithme nous donne cette fois tout le spectre de A . Pour ce faire, procédons de manière récursive. Supposons que nous connaissions les $n(n \geq 1)$ premiers états propres de A . Nous voulons trouver le $n + 1$ ème état. Par hypothèse, il sera orthogonal aux n premiers états propres. Plus exactement, c'est l'état propre de plus basse énergie orthogonal à ces n états. Ainsi, la seule chose à faire est de choisir un vecteur initial satisfaisant cette relation d'orthogonalité, et d'appliquer le même algorithme que pour l'état fondamental, mais en orthogonalisant (par un procédé de Gram-Schmidt) chaque vecteur itéré par rapport aux n premiers états.

C.4.2 Convergence et précision de l'algorithme

Avant de l'appliquer à notre système, nous avons testé cet algorithme sur un problème simple, dont nous connaissions théoriquement le spectre (161) : la vibration interne d'une molécule d'hydrogène avec un potentiel interatomique de Morse.

Le hamiltonien contient, en plus de ce terme de potentiel, un terme laplacien, qui n'est pas sans poser quelques difficultés numériques. Nous avons testé différentes approches pour le calcul du laplacien dans notre problème : Différences finies, splines cubiques (en prenant soit directement la deuxième dérivée, soit deux fois la première dérivée), et transformée de Fourier. C'est cette dernière méthode qui s'est finalement révélée la plus stable.

Le choix du paramètre m , la dimension du sous-espace de Krylov, est lui aussi crucial dans le comportement numérique de l'algorithme. Un m trop petit rend la convergence très lente, alors qu'une trop grande valeur induit des instabilités fatales. Par ailleurs, nous avons gardé la valeur de m constante, quand nous aurions pu choisir de la faire évoluer à chaque itération. Les valeurs typiques de m se situent pour notre problème entre 5 et 10.

Deux grandeurs servent à caractériser l'algorithme. Sa rapidité et sa précision. La rapidité est le nombre d'itérations nécessaires pour atteindre une certaine convergence, *i.e.* telle que les énergies aux pas n_{it} et n_{it+1} diffèrent de moins qu'un critère de convergence ϵ . A cause des erreurs numériques, ϵ ne peut bien sûr pas être aussi petit que nous le voulons. La précision est simplement la différence entre la valeur convergée et la vraie valeur (théorique, s'il y en a une). C'est surtout pour être sûr de la précision que nous avons testé cet algorithme sur un cas connu. Cette précision dépendra du pas h , le pas de discrétisation de la variable spatiale. Pour l'application à l'eau, une précision de quelques pour-cents sera suffisante.

Les résultats pour la rapidité sont extrêmement bons. Pour un critère de convergence de 1%, seules deux itérations sont nécessaires pour obtenir le fondamental, et quelques itérations de plus pour les états excités. Ceci, pour n'importe quelle valeur de h (typiquement entre 0.02 et 0.2 a_0 ⁴). Des tests menés avec un potentiel harmonique ont montré que cette qualité ne provenait pas de la quasi-harmonicité du Morse.

Pour ce qui est de la précision, un h trop petit provoque lui aussi des instabilités numériques. Mais avec $h \simeq 0.02a_0$ (grille de 255 points), l'erreur relative atteint presque la précision machine. Les tests faits avec des h plus grands montrent une dépendance hautement non linéaire (une loi de puissance avec puissance élevée) de la précision en fonction du nombre de points de grille.

En conclusion, cet algorithme présente d'excellentes propriétés de convergence et de précision, et il mériterait à mon sens une publication, moyennant une analyse numérique plus poussée. Pour son application à $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$, nous verrons que la principale limitation vient de l'obligation

⁴Pour rappel, la distance d'équilibre H-H vaut 1.4 a_0 .

de séparer le problème en somme de contributions unidimensionnelles. Une chose intéressante à entreprendre serait donc de généraliser cet algorithme à plusieurs dimensions. D'un point de vue théorique, aucune difficulté. Mais l'aspect numérique est moins évident au vu des problèmes d'instabilités, dus essentiellement au laplacien.

C.5 Changement de coordonnées pour les espèces isotopées

On ne considère ici que le passage du référentiel d'inertie (R_{H_2O}) de l'eau à celui de l'espèce isotopée (R_{iso}). On suppose connues les coordonnées x_α et z_α des atomes dans le système d'axes. Notons que les notations sont légèrement modifiées par rapport à l'habitude : les angles habituels sont $(R, \theta, \phi, \theta_1, \phi_1)$, tandis que les coordonnées dans le repère R_{iso} seront « primées » : $(R', \theta', \phi', \theta'_1, \phi'_1)$.

On est initialement dans le référentiel d'inertie de l'eau. Ce référentiel est tel que son origine C est le centre de masse de l'eau, et ses deux axes x et z sont ses axes principaux d'inertie. La première condition s'écrit

$$\sum_{\alpha=1}^3 m_\alpha \vec{r}_\alpha = 0 \quad (C.50)$$

Et la seconde

$$I_{ij} \doteq \sum_{\alpha} m_\alpha (|\vec{r}_\alpha|^2 \delta_{ij} - r_{\alpha i} r_{\alpha j}) = \sum_{\alpha} m_\alpha \begin{pmatrix} z_\alpha^2 & 0 & -x_\alpha z_\alpha \\ 0 & x_\alpha^2 z_\alpha^2 & 0 \\ -x_\alpha z_\alpha & 0 & x_\alpha^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_x & 0 & 0 \\ 0 & I_y & 0 \\ 0 & 0 & I_z \end{pmatrix} \quad (C.51)$$

Le passage du référentiel d'inertie de l'eau à celui de l'isotope est donné par deux grandeurs : un vecteur de translation $\vec{\rho}$ du centre de masse, et un angle η de rotation des axes d'inertie. $\vec{\rho}$ étant la différence de position des deux centres de masse, on a

$$\vec{\rho} = \sum_{\alpha} (m'_\alpha - m_\alpha) \vec{r}_\alpha \quad (C.52)$$

L'angle η est donné par exemple par la composante d'un des axes d'inertie de l'isotope à son centre de masse C' ($I'_{C'}$) dans le référentiel de l'eau. Par définition,

$$(I'_{C'})_{ij} = \sum_{\alpha} m'_\alpha (|\vec{r}_\alpha - \vec{\rho}|^2 \delta_{ij} - (r_{\alpha i} - \rho_i)(r_{\alpha j} - \rho_j)) \quad (C.53)$$

Et il faut diagonaliser ce tenseur :

$$I'_{C'} = SDS^{-1} \quad (C.54)$$

La matrice S est la matrice des vecteurs propres de $I'_{C'}$, dans le repère de l'eau. L'angle de rotation entre les axes de l'eau et ceux de l'isotope est donné par une des composantes (au choix) de cette matrice :

$$\eta = \arccos S_{11} \quad (C.55)$$

La transformation de coordonnées T est donc la composition d'une translation de vecteur ρ et d'une rotation dans le plan xz d'angle η . Prenons un point P quelconque (il coïncidera par la suite avec le centre de la molécule H_2). On a

$$\vec{C'P}_{R_{iso}} = R(-\eta) \vec{C'P}_{R_{H_2O}} = R(-\eta) (\vec{CP} - \vec{\rho})_{R_{H_2O}} \quad (C.56)$$

où $R(-\eta)$ est la rotation d'angle $-\eta$ et de centre C' dans le plan xz :

$$R(-\eta) = \begin{pmatrix} \cos(\eta) & 0 & \sin(\eta) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\eta) & 0 & \cos(\eta) \end{pmatrix} \quad (\text{C.57})$$

Et on trouve les nouvelles coordonnées sphériques à partir de leur définition

$$\overrightarrow{C'P} = \begin{pmatrix} x'_P \\ y'_P \\ z'_P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R' \sin \theta' \cos \phi' \\ R' \sin \theta' \sin \phi' \\ R' \cos \theta' \end{pmatrix} \Rightarrow R', \theta', \phi' = \dots \quad (\text{C.58})$$

Reste à s'occuper du positionnement de H_2 . Les angles θ_1 et ϕ_1 sont définis dans un repère translaté par rapport au premier. Il s'agit donc d'appliquer la rotation $R(-\eta)$ au vecteur d'orientation de H_2 . Dans la pratique, on commencera donc, à partir de θ_1 et ϕ_1 , par reconstruire les coordonnées cartésiennes d'un des hydrogènes (point Q), PQ_x, PQ_y et PQ_z . Ensuite, on appliquera explicitement la rotation à ce vecteur : $\overrightarrow{PQ})_{R_{iso}} = R(-\eta)\overrightarrow{PQ})_{R_{H_2O}}$, et on trouve les coordonnées cartésiennes dans le repère parallèle à $C'x'y'z'$, centré en P. Et finalement, on reconstruira les nouvelles coordonnées sphériques (θ'_1 et ϕ'_1) comme en (C.58).

Annexe D

Annexes du chapitre 4

Sommaire

D.1 Table des avancées	193
----------------------------------	-----

D.1 Table des avancées

La table suivante décrit les avancées faites dans les quatre dernières années, en partant de la liste de molécules à étudier établies dans le rapport basemole 2002 (10), basée sur les priorités Herschel et ALMA. Seuls sont exposés les travaux où des taux sont calculés.

molécule	fait [2002-2006]	en cours	à faire
CH ⁺		réactif +H, T. Stoecklin	
H ₂ O	+H ₂ : R/Q/T < 20 K (55), R/C/T=100 K, RV/C/T < 4000 K (cette thèse)	R/Q/T < 1000 K, Mn	RV/Q, Mn
HDO H ₂ O			R +H ₂ , Gr +He, +H, Gr
NH ₃	+He R/T < 300 K (110)	+H ₂ , PES : Gr, R :Mn+Gr	RV : postdoc Gr
NH ₂ D CN(² Σ)		+H ₂ , PES : Gr, R :Mn	R +H ₂
CO	+H ₂ R/T < 70 K (annexe E.4.1)		V +H ₂
CO ⁺			R +H ₂
HCO ⁺			R +H ₂
HCN, HNC			R +He,+H ₂ , Gr-Mn
H ₃ O ⁺			R +H ₂
N ₂ H ⁺	R et HyF/T < 50 K +He (51)	R +H ₂ , Mn	
H ₂ CO		R +H ₂ , Gr	
H ₂ CO		R +H ₂ , Gr	
SO ₂		R +He,+H ₂ , Mn-Md	
HC ₃ N	R/Q et C/T < 100 K +He et H ₂ cette thèse	RV/Q +He, R. Moczynski	RV +H ₂ , Gr

TAB. D.1 – Quoi : R=rotationnel, RV=rovibrationnel,HyF=hyperfin V=vibrationnel ; méthode : Q=quantique, C=classique ; lieu : Mn=Meudon, Gr=Grenoble, Md=Madrid. Les indications entre parenthèses sont les références bibliographiques.

Annexe E

Publications

E.1 Introduction

Cette annexe regroupe les publications parues ou soumises pendant ma thèse, dans l'ordre chronologique. Pour chacune d'elles, les références aux endroits du corpus de ce manuscrit où elles sont discutées sont données.

En plus des articles donnés ici, un autre dont je suis co-auteur a été accepté après la soutenance orale de cette thèse, présentant les taux de rotation à basse température (> 20 K) pour $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$, et employant notre surface 9d moyennée. Il s'agit du manuscrit intitulé “Influence of a new potential energy surface on the rotational (de)excitation of H_2O by H_2 at low temperature”, par M.-L. Dubernet, F. Daniel, A. Grosjean, A. Faure, P. Valiron, M. Wernli, L. Wiesenfeld, C. Rist, J. Noga, et J. Tennyson. Il a été accepté le 2 août 2006 par la revue *Astronomy and astrophysics*.

E.2 H_2O-H_2 , premier article, JCP 2005 communication

Journal of Chemical Physics, **122** (2005) 221102-1

“A full nine-dimensional potential-energy surface for hydrogen molecule-water collisions”

A. Faure, P. Valiron, M. Wernli, L. Wiesenfeld, C. Rist, J. Noga, J. Tennyson

E.2.1 Note

Cet article a été sélectionné pour figurer dans le numéro du 15 juin 2005 du *Virtual Journal of Biological Physics Research*. Ce journal, publié par la société américaine de physique et l'institut américain de physique, en coopération avec nombre d'autres sociétés et publieurs, est une compilation éditée de liens vers des articles des publieurs participant, couvrant un domaine spécifique de recherche de pointe¹.

E.2.2 Résumé et références

Un résumé de cet article se trouve en 5.5.1 (page 144). Le calcul de la surface et sa topologie sont présentés en première partie du chapitre 5. La désexcitation vibrationnelle est brièvement exposée dans la section 5.5.

¹Traduction du mail envoyé par le VJBIO

A full nine-dimensional potential-energy surface for hydrogen molecule-water collisions

Alexandre Faure,^{a)} Pierre Valiron,^{b)} Michael Wernli,^{c)} Laurent Wiesenfeld,^{d)} and Claire Rist^{e)}

Laboratoire d'Astrophysique, Unité Mixte de Recherche (UMR) 5571, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Université Joseph Fourier, B.P. 53, 38041 Grenoble cedex 09, France

Josef Noga^{f)}

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, SK-84536 Bratislava, Slovakia and Department of Physical and Theoretical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina CHI, SK-84215 Bratislava, Slovakia

Jonathan Tennyson^{g)}

Department of Physics and Astronomy, University College London, Gower Street, London WC1E 6BT, United Kingdom

(Received 17 March 2005; accepted 25 April 2005; published online 15 June 2005)

The hydrogen and water molecules are ubiquitous in the Universe. Their mutual collisions drive water masers and other line emission in various astronomical environments, notably molecular clouds and star-forming regions. We report here a full nine-dimensional interaction potential for H_2O-H_2 calibrated using high-accuracy, explicitly correlated wave functions. All degrees of freedom are included using a systematic procedure transferable to other small molecules of astrophysical or atmospheric relevance. As a first application, we present rate constants for the vibrational relaxation of the ν_2 bending mode of H_2O obtained from quasiclassical trajectory calculations in the temperature range of 500–4000 K. Our high-temperature ($T \geq 1500$ K) results are found compatible with the single experimental value at 295 K. Our rates are also significantly larger than those currently used in the astrophysical literature and will lead to a thorough reinterpretation of vibrationally excited water emission spectra from space. © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1935515]

Since its discovery in interstellar space in 1969,¹ water vapor has been detected in a great variety of astronomical objects using both Earth-based and spaceborn observations (for a review, see Ref. 2). Water is now known to be the third most abundant molecule in the Universe, after H_2 and CO. Many rotational and rotation-vibration transitions have been detected including many which yield spontaneous microwave amplified stimulated emission of radiation (maser). Masers are prominent in star-forming regions where water plays a central role in the chemistry and cooling of the molecular gas during protostellar collapse.³ The modeling of water line emission has thus received particular attention for many years. Collisional rates are essential for describing energy exchange processes responsible for thermal balance and line formation in astronomical environments. Spectral features, such as maser emissions, are generally produced in low-density conditions far from thermodynamic equilibrium and through a complex competition between radiative and collisional processes. A detailed knowledge of rates for all

microscopic processes that drive the populations of the emitting levels is thus necessary to interpret the observed spectra. Despite some recent progress in laboratory measurements of state-to-state collision rates,⁴ astrophysical models still rely heavily on theoretical predictions owing to the vast network of relevant states which span a wide range of excitation energies.

The present work is particularly motivated by the mission of the European Space Agency's Herschel Space Observatory 3.5-m telescope to be launched in mid-2007. Herschel will observe water lines in regimes from the cold interstellar medium to stellar, planetary, and cometary atmospheres, with unprecedented sensitivity, spectral resolution, and calibration precision. The detailed interpretation of these spectra will critically depend on the accuracy of the available collisional rate constants. Here we report calculations of rates for vibrational relaxation of water by hydrogen molecules, the dominant collision partners in molecular clouds.⁵ The H_2O-H_2 collision complex is also of fundamental interest since it is one of the simplest systems in which water exhibits a dual identity as either proton donor or acceptor.⁶ Moreover, the vibrational relaxation of water is of great interest for modeling atmospheric processes and for understanding high-temperature dynamics of combustion product gases.⁷

The only available theoretical collisional rates for H_2O-H_2 collisions were obtained by Phillips *et al.*⁸ for ro-

^{a)}Electronic mail: alexandre.faure@obs.ujf-grenoble.fr
<http://www-laog.obs.ujf-grenoble.fr/~afaure/>

^{b)}Electronic mail: pierre.valiron@obs.ujf-grenoble.fr

^{c)}Electronic mail: michael.wernli@obs.ujf-grenoble.fr

^{d)}Electronic mail: laurent.wiesenfeld@obs.ujf-grenoble.fr

^{e)}Electronic mail: claire.rist@obs.ujf-grenoble.fr

^{f)}Electronic mail: jozef.noga@savba.sk

^{g)}Electronic mail: j.tennyson@ucl.ac.uk

tational excitation in the temperature range of 20–140 K. Recently, Dubernet and Grosjean⁹ extended these calculations down to 5–20 K where resonances were found to greatly influence the excitation rates. At such temperatures, collisional cross sections are particularly sensitive to the details of the potential-energy surface (PES).¹⁰ Here, a new PES is computed for H₂O–H₂ which significantly improves the earlier PES's.^{11–13} In particular, the van der Waals minimum region of the interaction is determined with a near-spectroscopic precision (≈ 1 cm⁻¹). To achieve this accuracy, we not only performed very elaborate nonrelativistic electronic structure calculations, but also considered the vibrational effects resulting from the four internal degrees of freedom of the molecules (three for H₂O and one for H₂). This latter correction is routinely neglected in high-dimensional ($n > 3$) PES calculations. Only recent advances in theoretical chemistry and computer technology enabled us to calculate the full nine-dimensional intermolecular potential with such precision.

Within the Born–Oppenheimer approximation, scattering cross sections or bound rovibrational states are obtained by solving for the motion of the nuclei on an “electronic” PES, which is independent of the masses of the nuclei. Recent studies have demonstrated that computational techniques employing advanced treatments for both electronic and nuclear motion problems have the ability to rival the accuracy of experimental data.^{14–16} These studies all employed convergent hierarchies of basis sets and correlation methods to solve the electronic structure problem.

In contrast to conventional calculations, correlated methods that include explicitly the interelectronic coordinates into the wave function can describe properly the electron–electron correlation cusp (as pioneered in Ref. 17) and offer a direct way of reaching the basis-set limit values within a single calculation, i.e., without extrapolation. Among various explicitly correlated methods,¹⁸ the R12 coupled-cluster theory with singles, doubles, and perturbative triples [CCSD(T)-R12] (Ref. 19) is computationally practical²⁰ and proved highly accurate,^{16,21–23} in particular using adequate R12-suited basis sets (as in Refs. 24 and 25 for H to Ne). Generalizing the idea of Kutzelnigg,²⁶ in CCSD(T)-R12, one takes care of the correlation cusp by inclusion of linear terms in the interelectronic coordinates into the exponential wave-function expansion. Assuming a fair saturation of the one-electron basis, the painful computation of three- and four-electron integrals is avoided by introducing a resolution-of-identity in the computational basis.¹⁹

We constructed the full nine-dimensional H₂O–H₂ surface using the following three-step procedure: (i) a five-dimensional rigid-rotor reference PES was computed at the (standard) CCSD(T) level of theory;²⁷ (ii) this reference surface was then calibrated using 812 “high-cost” CCSD(T)-R12 calculations; (iii) the R12 corrected rigid-rotor surface was finally extended to all nine-dimensions from a new set of CCSD(T) calculations. The strategy of splitting the calculations into two levels of accuracy is necessary because of the large computational cost of the R12 calculations (≈ 40 h on a IBM SP3 375-MHz machine for each nuclear geometry). Intermolecular energies were generated on grids using

a combination of the 812 CCSD(T)-R12 calculations and 325 000 CCSD(T) calculations.²⁸ These grid points were chosen for 25 fixed intermolecular distances R (in the range of 3–15 a_0) via random sampling for the angular coordinates of H₂ relative to H₂O. Importance sampling was used for the internal coordinates based on high-accuracy ground vibrational wave functions of H₂O (Ref. 14) and H₂.²⁹ At each intermolecular distance, the interaction energy was then least-square fitted using the combination of a 149-term expansion for the angular coordinates and a second-order Taylor-type series expansion for the internal coordinates. The accuracy of the angular expansion was monitored using a self-consistent Monte Carlo error estimator.³⁰ A cubic spline interpolation was finally employed over the whole intermolecular distance range and was smoothly connected with standard extrapolations to provide continuous expansion coefficients suitable for scattering calculations. The final accuracy of the nine-dimensional fit was found to be ≈ 1 – 2 cm⁻¹ in the long-range and minimum region of the interaction while the intrinsic accuracy of CCSD(T)-R12 calculations is also of the order of 1 cm⁻¹. In contrast to intramolecular studies,^{14,16} the contribution of higher coupled-cluster terms, and relativistic and non-Born–Oppenheimer effects is minor for this intermolecular PES. Full details will be presented in a forthcoming article.

To compare with results available in the literature, the nine-dimensional surface was vibrationally averaged over the ground vibrational states^{14,29} of the monomers. As shown in Table I, the resulting five-dimensional surface gives a global minimum in good agreement with the recent results of Hodges *et al.* based on the scaled perturbation theory (SPT).³¹ The best estimate of these authors, deduced from a complete basis-set (CBS) extrapolation of CCSD(T) calculations, is even closer to our value, at -236.2 cm⁻¹. In its minimum-energy configuration, the H₂ approaches the oxygen atom along the water's symmetry axis, i.e., water acts as a proton acceptor. A secondary minimum, with the OH bond and H₂ in a T-shaped configuration, i.e., water as a proton donor, was also obtained in good agreement with earlier studies. Hodges *et al.*³¹ used empirical vibrational ground-state averaged geometries, in contrast to the customary choice of equilibrium geometries. The remarkable agreement with the CBS value of Hodges *et al.* is therefore not surprising. Indeed, our expansion is dominated by first-order terms in the Taylor series which are exactly accounted for by state-averaged geometries; higher-order terms only account for a few cm⁻¹ in the attractive region of the PES. We conclude that employing state-averaged geometries³² is a reliable approximation for including vibrational effects within a rigid-rotor PES, as postulated by Mas and Szalewicz³³ (see also Jeziorska *et al.*³⁴). Finally, our nine-dimensional surface is independent of nuclear masses and can therefore be used for any water isotopolog such as HDO.

Recently, several studies have shown that inaccuracies in the PES are the largest source of error in collisional rate calculations (see, e.g., Barnes *et al.*³⁵). In principle, scattering calculations based on the close-coupling (CC) method³⁶ can provide an absolute accuracy of a few percent for a given PES. Unfortunately, the computational cost of CC calcula-

TABLE I. Rigid-rotor geometries of molecules and global minimum energy E_{\min} for the H_2O-H_2 complex. R is the distance between the molecular centers of mass at the minimum. Results are presented for five different theoretical models: PMMG, fourth-order perturbation theory (MP4) calculations of Phillips *et al.* (Ref. 13) for experimental equilibrium geometries; HWSH, SPT calculations of Hodges *et al.* (Ref. 31) for empirical averaged geometries in the ground vibrational states; this work, (a) CCSD(T)-R12 calculations for theoretical equilibrium geometries; (b) CCSD(T)-R12 calculations for theoretical averaged geometries in the ground vibrational states; (c) average of the nine-dimensional fit over the ground vibrational wave functions.

	PMMG	HWSH	This work		
			(a)	(b)	(c)
r_{HH} (a.u.)	1.402	1.449	1.400	1.449	...
r_{OH} (a.u.)	1.809	1.836	1.809	1.843	...
HOH (degrees)	104.52	104.69	104.22	104.41	...
E_{\min} (cm $^{-1}$)	-201.10	-240.72	-221.19	-234.88	-235.14
R (a.u.)	6.01	5.80	5.90	5.82	5.82

tions increases dramatically with temperature, especially when vibrational transitions are involved.³⁷ Approximate dynamical treatments of rotation by the coupled-state (CS) method, the infinite order sudden (IOS) approximation, or methods based on classical mechanics have therefore provided useful alternatives.^{38,39} Here we have computed rate constants for the vibrational relaxation of water using quasi-classical trajectory (QCT) calculations. Rate constants and broadening coefficients for pure rotational excitation within the ground vibrational state of water are currently being computed at the CC level and will be published elsewhere by Dubernet *et al.*⁴⁰

To investigate rovibrational (de)excitation processes, QCT calculations were carried out using the standard classical trajectory method (see, e.g., Ref. 39). They were restricted to the vibrational relaxation of the lowest excited state of water, the v_2 bending mode (010) which lies 1594.7 cm $^{-1}$ above the ground state.¹⁴ In contrast to quantum approximate decoupling methods such as VCC-IOS (i.e., CC for vibration and IOS for rotation), QCT calculations can be performed without any dynamical approximation except the intrinsic limitations of classical mechanics at low temperatures where quantum effects are crucial. Some of us have recently shown that the standard bin histogram method, widely used in QCT calculations involving linear rotors, cannot be generalized to the case of rotational transitions in asymmetric top molecules owing to ambiguities in the assignment of the final rotational action.⁴¹ To circumvent this problem, rovibrational rates were Boltzmann averaged over initial rotational states and summed over final rotational states. Collisional energies were sampled for a canonical distribution. All other variables were Monte Carlo selected from appropriate distributions. Stretching motions were neglected by freezing the OH and H $_2$ bonds at their effective rotational values. The bending potential of water was accurately represented by the simple analytic form of Wu *et al.*⁴² Because vibrational transitions are rare at low collision energy, reliable statistics could be obtained only for temperatures above 500 K. Detailed balance was checked by calculating the reverse transition from (000) to (010) and was found to be fulfilled within the quoted error bars. Figure 1 compares our results with the current best estimate which is based on an

empirical equation derived from shock-tube measurements of diatomic systems.^{43,44} The single experimental result of Zittel and Masturzo⁴⁵ at 295 K is also shown. For temperatures above 1500 K, our results are about one order of magnitude greater than the empirical predictions. Below 1500 K, our rates are lower than 10 $^{-11}$ cm 3 s $^{-1}$ and must be considered only as lower limits since classical mechanics systematically underestimates rate constants at low temperatures (see, e.g., Ref. 38). Furthermore, it can be noticed that QCT results for $T \geq 1500$ K are compatible with the experimental point at 295 K. Vibrational relaxation was found to be mostly driven by the PES dependence on the bending coordinate, with a minor contribution of centrifugal and other dynamical effects. We also found a significant rotational enhancement of the total vibrational rates, suggesting that quantum VCC-IOS calculations might fail for molecule–molecule collision pairs with large rotational constants, as already observed for simpler systems (see, e.g., Krems *et al.*⁴⁶). More elaborate schemes such as VCC-CS might thus be needed to compute

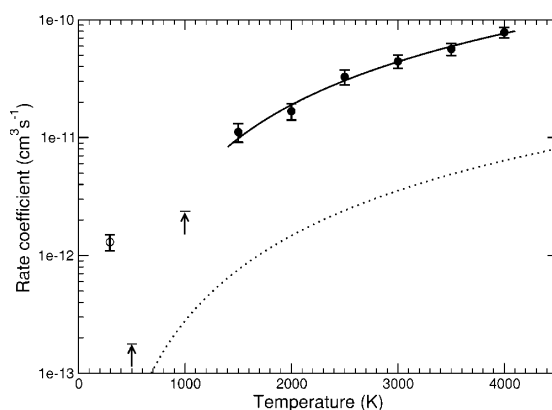


FIG. 1. Rate constant (in cm 3 s $^{-1}$) as a function of temperature for the vibrational relaxation of $H_2O(v_2)$ by H_2 . QCT results are plotted as filled circles for $T \geq 1500$ K (with error bars corresponding to two Monte-Carlo standard deviations) and as arrows (lower limits) for $T < 1500$ K. The dotted curve denotes empirical rates reported by González-Alfonso *et al.* (Ref. 44). The empty circle gives the experimental value of Zittel and Masturzo (Ref. 45) at 295 K. The solid line corresponds to a standard interpolation of the high-temperature ($T \geq 1500$ K) QCT results.

reliable state-to-state rovibrational rates and also to check the low-temperature dependence of the rate constant. Future studies will investigate this important issue.

A full nine-dimensional PES for hydrogen molecule—water collisions has been computed at high accuracy using explicitly correlated calibration calculations. Its average over the ground vibrational wave functions of the monomers compares very well with the best available literature results. QCT calculations for the vibrational relaxation of the water bending mode have been presented as a first application of this PES. Our results in the temperature range of 1500–4000 K confirm that the vibrational relaxation process is very fast and our rates are compatible with the single experimental point at 295 K. The astrophysical consequences of the present study now have to be investigated. A particularly important issue that needs detailed modeling is the connection between rate constants and line intensities in radiative transfer models. A recent study by Grosjean *et al.*⁴⁷ has shown a strong correlation between differences in rate constants and predicted line intensities. For maser transitions, predicted intensities should be even more sensitive to collisional rates. The present results therefore suggest important changes in the interpretation of vibrationally excited water emission spectra from space. Laboratory measurements, even for limited temperature ranges or for van der Waals dimers, are also of crucial importance to further test our predictions. Finally, the methodology described here is fully transferable to the study of other molecule–molecule collision pairs of astrophysical or atmospheric relevance.

R12 and CC calculations were performed on the IDRIS and CINES French national computing centers (Project Nos. 041141 and 041472). All 325 000 CCSD(T) and all QCT calculations were performed on the CIMENT computer grid (project Cigri of the “Action Incitative GRID”) with valuable help from F. Roch and N. Capit. We thank Marie-Lise Dubernet for providing the H₂ wave functions. This research was supported by the CNRS national program “Physique et Chimie du Milieu Interstellaire,” the “Centre National d’Etudes Spatiales,” and the Scientific Grant Agency of Slovakia (Project No. VEGA 3103/24). One of the authors (M.W.) was supported by the Ministère de l’Enseignement Supérieur et de la Recherche. This work provides the first cornerstone of the recently funded “Molecular Universe” European network (2005–2008).

- ¹ A. C. Cheung, D. M. Rank, C. H. Townes, D. D. Thornton, and W. J. Welch, *Nature* (London) **221**, 626 (1969).
- ² K. Tereszczuk, P. F. Bernath, N. F. Zobov, S. V. Shirin, O. L. Polyansky, N. I. Libeskind, J. Tennyson, and L. Wallace, *Astrophys. J.* **577**, 496 (2002).
- ³ E. A. Bergin, G. J. Melnick, J. R. Stauffer *et al.*, *Astrophys. J.* **539**, L129 (2000).
- ⁴ D. Carty, A. Goddard, I. R. Sims, and I. W. M. Smith, *J. Chem. Phys.* **121**, 4671–4683 (2004).
- ⁵ In other environments such as cometary’s comae, the excitation of water molecules can be dominated by self-collisions of water, i.e., H₂O–H₂O collisions, as well as collisions with electrons.
- ⁶ M. J. Weida and D. J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **110**, 156 (1999).
- ⁷ P. F. Zittel and D. E. Masturzo, *J. Chem. Phys.* **90**, 977 (1989).
- ⁸ T. R. Phillips, S. Maluendes, and S. Green, *Astrophys. J., Suppl. Ser.* **107**, 467 (1996).
- ⁹ M.-L. Dubernet and A. Grosjean, *Astron. Astrophys.* **390**, 793 (2002).

- ¹⁰ L. Wiesenfeld, A. Faure, and T. Johann, *J. Phys. B* **36**, 1319 (2003).
- ¹¹ D. W. Schwenke, S. P. Walch, and P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **94**, 2986 (1991).
- ¹² Q. Zhang, L. Chenyang, Y. Ma, F. Fish, M. M. Szczesniak, and V. Buch, *J. Chem. Phys.* **96**, 6039 (1992).
- ¹³ T. R. Phillips, S. Maluendes, A. D. McLean, and S. Green, *J. Chem. Phys.* **101**, 5824 (1994).
- ¹⁴ O. L. Polyansky, A. G. Csaszar, S. V. Shirin, N. F. Zobov, P. Barletta, J. Tennyson, D. W. Schwenke, and P. J. Knowles, *Science* **299**, 539 (2003).
- ¹⁵ S. L. Mielke, K. A. Peterson, D. W. Schwenke, B. C. Garrett, D. G. Truhlar, J. V. Michael, M. Su, and J. W. Sutherland, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 063201 (2003).
- ¹⁶ T. Ramajäki, M. Kállay, J. Noga, P. Valiron, and L. Halonen, *Mol. Phys.* **102**, 2297 (2004).
- ¹⁷ E. A. Hylleraas, *Z. Phys.* **54**, 347 (1929).
- ¹⁸ J. Rychlewski, *Explicitly Correlated Wave Functions in Chemistry and Physics, Progress in Theoretical Chemistry and Physics* (Kluwer Academic, Dordrecht, 2003), Vol. 13.
- ¹⁹ J. Noga and W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **101**, 7738 (1994).
- ²⁰ J. Noga, P. Valiron, W. Klopper, and T. Helgaker, direct CC-R12 program repository on <http://www-laog.obs.ujf-grenoble.fr/~valiron/ccr12/index.html>
- ²¹ J. Noga and P. Valiron, in *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, edited by J. Leszczynski (World Scientific, Singapore, 2002), Vol. 7, p. 131.
- ²² J. Noga, P. Valiron, and W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **115**, 2022 (2001).
- ²³ W. Klopper and J. Noga, *ChemPhysChem* **4**, 32 (2003).
- ²⁴ J. Noga and P. Valiron, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **68**, 340 (2003).
- ²⁵ S. Kedžuch, J. Noga, and P. Valiron, *Mol. Phys.* **103**, 999 (2005).
- ²⁶ W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta* **68**, 445 (1985).
- ²⁷ K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- ²⁸ CCSD(T) calculations employed Dunning’s aug-cc-pVDZ basis sets augmented by the most diffuse higher orbital borrowed from the aug-cc-pVTZ set. The calibration CCSD(T)-R12 calculations employed 9s6p4d and 19s14p8d6f4g R12 suited basis sets for H and O, respectively, and were fully correlated. All calculations were counterpoise corrected.
- ²⁹ C. Schwartz and R. J. Le Roy, *J. Mol. Spectrosc.* **121**, 420 (1987).
- ³⁰ C. Rist, A. Faure, and P. Valiron (unpublished).
- ³¹ M. P. Hodges, R. J. Wheatley, G. K. Schenter, and A. H. Harvey, *J. Chem. Phys.* **120**, 710 (2004).
- ³² For water, the ground-state-averaged geometry was obtained by averaging internal Radau coordinates. This choice is consistent with both the vibrational wave-function computation and the Taylor-type series expansion of the PES. This procedure is slightly different from the empirical correction used by Mas and Szalewicz.³³
- ³³ E. M. Mas and K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **104**, 7606 (1996).
- ³⁴ M. Jeziorska, P. Jankowski, K. Szalewicz, and B. Jeziorski, *J. Chem. Phys.* **113**, 2957 (2000).
- ³⁵ P. W. Barnes, I. R. Sims, I. W. M. Smith, G. Lendvay, and G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.* **115**, 4586 (2001).
- ³⁶ A. M. Arthurs and A. Dalgarno, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **256**, 540 (1960).
- ³⁷ The computational cost of a CC calculation for a given energy and orbital angular momentum scales roughly as the cube of the number of channels required for convergence.
- ³⁸ N. Balakrishnan, M. Vieira, J. F. Babb, A. Dalgarno, R. C. Forrey, and S. Lepp, *Astrophys. J.* **524**, 1122 (1999).
- ³⁹ S. Chapman and S. Green, *J. Chem. Phys.* **67**, 2317 (1977).
- ⁴⁰ M.-L. Dubernet *et al.* (unpublished).
- ⁴¹ A. Faure and L. Wiesenfeld, *J. Chem. Phys.* **121**, 6771 (2004).
- ⁴² G. Wu, G. C. Schatz, G. Lendvay, D. Fang, and L. B. Harding, *J. Chem. Phys.* **113**, 3150 (2000).
- ⁴³ R. C. Milikan and D. R. White, *J. Chem. Phys.* **39**, 3209 (1963).
- ⁴⁴ E. González-Alfonso, C. M. Wright, J. Cernicharo, D. Rosenthal, A. M. S. Boonman, and E. F. van Dishoeck, *Astron. Astrophys.* **386**, 1074 (2002).
- ⁴⁵ P. F. Zittel and D. E. Masturzo, *J. Chem. Phys.* **95**, 8005 (1991).
- ⁴⁶ R. V. Krems, N. Marković, A. A. Buchachenko, and S. Nordholm, *J. Chem. Phys.* **114**, 1249 (2001).
- ⁴⁷ A. Grosjean, M.-L. Dubernet, and C. Ceccarelli, *Astron. Astrophys.* **408**, 1197 (2003).

E.3 H_2O-H_2 , deuxième article, JCP 2005

Journal of Chemical Physics, **123** (2005) 1-1

“The role of rotation in the vibrational relaxation of water by hydrogen molecules”

A. Faure, L. Wiesenfeld, M. Wernli, P. Valiron

E.3.1 Résumé et références

Un résumé de cet article se trouve aussi en 5.5.1, juste derrière celui du premier article. Les sections connexes au présent article sont les mêmes que pour le premier : chapitre 5, et spécialement la section 5.5.

The role of rotation in the vibrational relaxation of water by hydrogen molecules

Alexandre Faure,^{a)} Laurent Wiesenfeld,^{b)} Michael Wernli,^{c)} and Pierre Valiron^{d)}
Laboratoire d'Astrophysique, Unité Mixte de Recherche (UMR) 5571 Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Université Joseph Fourier, Boîte Postale, 53, 38041 Grenoble Cedex 09, France

(Received 4 May 2005; accepted 19 July 2005)

Vibrational relaxation cross sections of the $H_2O(\nu_2=1)$ bending mode by H_2 molecules are calculated on a recent high-accuracy *ab initio* potential-energy surface using quasiclassical trajectory calculations. The role of molecular rotation is investigated at a collisional energy of 3500 cm^{-1} and it is shown that initial rotational excitation significantly enhances the total (rotationally summed) vibrational relaxation cross sections. A strong and complex dependence on the orientation of the water angular momentum is also observed, suggesting the key role played by the asymmetry of water. Despite the intrinsic limitations of classical mechanics, these exploratory results suggest that quantum approximations based on a complete decoupling of rotation and vibration, such as the widely used vibrational close-coupling (rotational) infinite-order-sudden method, would significantly underestimate rovibrationally inelastic cross sections. We also present some rationale for the absence of dynamical chaos in the scattering process. © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2033767]

I. INTRODUCTION

Water is the most abundant polyatomic molecule in the universe. It has been observed in a great variety of astronomical environments through rotational and rovibrational lines including many which yield spontaneous microwave-amplified stimulated emission of radiation (MASER) (see, e.g., Ref. 1). In the interstellar and circumstellar gases, hydrogen molecules are in general the dominant collision partners. A detailed knowledge of the collision dynamics between H_2O and H_2 molecules is therefore essential for describing energy exchange processes responsible for thermal balance and water line formation in astrophysics. Water-molecule collisions have also important applications in the fields of atmospheric and combustion chemistry and, in this respect, water-hydrogen is considered as a benchmark system for theory.²

Although there have been several theoretical studies on the rotational excitation in H_2O+H_2 collisions,^{3–7} no dynamics calculations incorporating vibrational degrees of freedom have been reported so far. There is, however, a number of experimental results for the vibrational relaxation (VR) of water in collisions with He, Ar, H_2 , HCl, N_2 , O_2 , and H_2O near room temperature (see Refs. 8 and 9 and references therein). All these studies have shown that the VR of water is fast with rate constants in the range of 10^{-12} – $10^{-10}\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$. Moreover, the importance of molecular rotation in promoting the VR process has been demonstrated by measuring deuter-

ated isotopomers.¹⁰ On the theoretical side, Ree and Shin have reported semiclassical calculations for some of the above systems (see, e.g., Ref. 11) and have confirmed the key role of molecular rotation below 1000 K. However, these calculations were restricted to approximate (empirical) models for the interaction potentials. More recently, Barnes *et al.* have calculated the rate coefficients for vibrationally inelastic processes in H_2O+H collisions using an accurate *ab initio* six-dimensional potential-energy surface (PES).¹² The approximate vibrational close-coupling (rotational) infinite-order-sudden (VCC-IOS) quantum dynamical treatment was employed to compute the VR rate of the highly excited ($\nu_3=4$) asymmetric stretching mode and a good agreement with the experimental data at 293 K was obtained (see also Ref. 9).

In the case of H_2O+H_2 , a high-accuracy nine-dimensional PES has been obtained very recently by Faure *et al.*¹³ As in the case of H_2O+H , full CC calculations are impractical for this system owing to the excessively large number of channels that should be considered. Moreover, approximate decoupling treatments such as the VCC-IOS method are questionable, at least for low initial vibrational excitation, owing to the large rotational constants of both H_2O and H_2 . Indeed, the failure of VCC-IOS calculations has been reported in the case of light diatom targets such as HF (see Ref. 14 and references therein). The quantum wave-packet approach (see, e.g., Ref. 15) might prove an efficient alternative to full CC calculations but to our knowledge it has yet to be developed for polyatomic targets.

Consequently, as an exploratory study, we have carried out quasiclassical trajectory (QCT) calculations for the VR of the H_2O bending mode by H_2 . A short account of these calculations has been published very recently in this

^{a)}Electronic mail: alexandre.faure@obs.ujf-grenoble.fr; URL: <http://www-laog.obs.ujf-grenoble.fr/~afaure/>

^{b)}Electronic mail: laurent.wiesenfeld@ujf-grenoble.fr; URL: <http://www-laog.obs.ujf-grenoble.fr/~wiesenfe/>

^{c)}Electronic mail: michael.wernli@obs.ujf-grenoble.fr

^{d)}Electronic mail: pierre.valiron@obs.ujf-grenoble.fr

journal.¹³ We have shown, in particular, that the VR of water is very fast with a rate constant larger than $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ above 1500 K, a result compatible with the single experimental value of $1.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ at 295 K. In the present article, we give full details of our QCT calculations. Our main objective is to assess in detail the role of molecular rotation on the VR process in order to test the reliability of approximate quantum treatments such as the VCC-IOS method in the case of low initial vibrational excitation. As we explain below, the computation of state-to-state cross sections for an asymmetric top does require a quantum treatment of rotation. The failure of the IOS approximation for H_2O would have serious consequences as less approximate treatments [such as the VCC coupled-states (CS) method] are computationally very challenging for polyatomic systems. Our calculations are restricted to the lowest excited vibrational state of water, the bending mode $\nu_2=1$. This mode indeed interacts most strongly with rotation because it has a relatively low frequency and produces the largest effects in the moments of inertia. Moreover, this mode is astronomically the most relevant.¹⁶

A large number of atom-diatom studies have shown that quasiclassical calculations agree well with quantum calculations if the collision energy is high enough for the tunneling and threshold effects to be negligible (see, e.g., Refs. 17 and 18). A very good agreement between QCT results and experimental data have also been observed, for example, in $\text{Li}_2^+ + \text{Ne}$ collisions.¹⁹ A particular advantage of classical mechanics is that the computational time decreases with increasing translational energy. It is thus particularly adapted to vibrationally inelastic collisions for which cross sections are significant at sufficiently high energy. Furthermore, QCT calculations can be performed without any dynamical approximation in the treatment of molecular rotation. Classical mechanics also provides an intuitive picture to understand the underlying mechanisms that may be difficult to extract from quantum calculations. The classical approach is, however, limited by the quantization of the rotational and vibrational degrees of freedom which are treated as continuous throughout a classical trajectory. These important issues will be discussed in detail below.

The outline of the paper is as follows: in Sec. II, the scattering calculations are briefly presented. The results of our calculations are discussed and illustrated in Sec. III. Section IV summarizes our conclusions.

II. QUASICLASSICAL TRAJECTORY CALCULATIONS

As a triatomic asymmetric top molecule, water has three distinct vibrational modes and three distinct rotational modes. In the normal-mode notation, $(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$ represents vibrational quanta in ν_1 (symmetric stretch), ν_2 (bend), and ν_3 (asymmetric stretch), respectively. The first excited states of each mode lie, respectively, 3657.1, 1594.7, and 3755.9 cm^{-1} above the ground state.²⁰ Rotational levels of water are labeled using standard asymmetric top notation as $J_{K_a K_c}$, where J is the rotational angular momentum, K_a is the projection of J along the A-axis, and K_c is its projection along the C-axis.²¹ A diagram for the (experimental) H_2O rovibrational

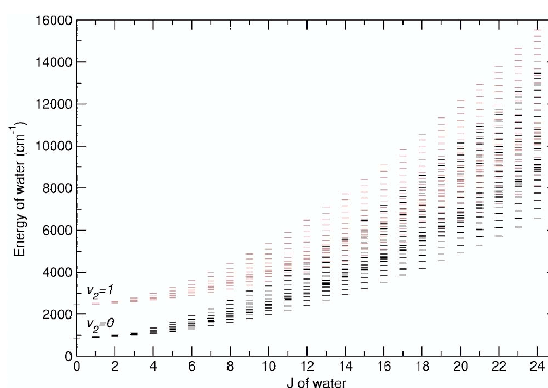


FIG. 1. Rovibrational energy-level diagram of $\text{H}_2\text{O}(\nu_2=0 \text{ and } 1)$ up to $J=24$. The values are taken from Ref. 20.

energy levels within $\nu_2=0$ and 1 is presented in Fig. 1. This diagram illustrates the strong bending-rotation coupling for large J . The first excited vibrational state of H_2 lies 4401.2 cm^{-1} above the ground state²² and the rotational levels of H_2 are labeled using the rotational angular momentum J_2 . All calculations presented below were carried out for a single collisional energy of 3500 cm^{-1} and all (high frequency) stretching modes were ignored by freezing the OH and H_2 bonds at their effective rotational values.

Quasiclassical calculations were carried out using the standard classical trajectory method as described, e.g., by Mayne.²³ The full nine-dimensional $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ PES was obtained as a least-squares fit of the high-accuracy *ab initio* points of Faure *et al.* using the combination of a 149-term expansion for the angular coordinates and a second-order Taylor-type series expansion for the internal coordinates.¹³ The angular expansion is based on sets of spherical harmonics and rotation matrices which are particularly adapted to quantum calculations²⁴ and which provide analytical derivatives for the classical equations of motion. In order to reduce computational time in integrating these equations, a subset of only 32 angular functions were retained resulting in a total of 96 basis functions for the six-dimensional PES (i.e., including all intermolecular coordinates but only the water bending internal coordinate). This selection was found to reproduce the *ab initio* values within a few cm^{-1} in the van der Waals minimum region of the interaction and within a few percent in the repulsive wall. The inclusion of additional angular functions was tested and found to be negligible at the investigated collision energy.

A six-dimensional QCT code was developed extending the five-dimensional method employed by Faure *et al.*²⁵ for the study of (rigid body) $\text{NH}_3 + \text{CN}$ collisions. A view of the geometry can be found in Fig. 2. We have used the space-fixed conventions of Phillips *et al.*²⁴ in defining the intermolecular coordinates: R is the intermolecular center-of-mass separation, Θ and Φ are the associated polar angles, Θ' and Φ' describe the orientation of H_2 , and the orientation of the water molecule is described by the Euler angles (α , β , and γ) which rotate the space-fixed axes to an axis system fixed in the frame of the water molecule. The water molecule was

1-3

Vibrational relaxation of water

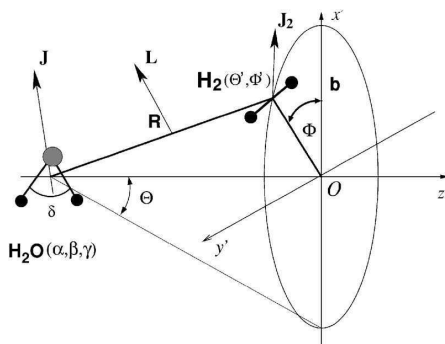
J. Chem. Phys. **123**, 1 (2005)

FIG. 2. Scheme of the geometry of a scattering event in space-fixed conventions. See the text for definitions of the intermolecular coordinates. $Ox'y'z$ is the space-fixed frame at asymptotic distance, b impact parameter, δ water bending angle; J rotational angular momentum of water, J_2 rotational angular momentum of H_2 , and L orbital angular momentum.

treated as a *rigid bender* with the following classical vibration-rotation Hamiltonian²¹ (written here in the principal moment of inertia axis system):

$$H_{vr} = A(\delta)J_a^2 + B(\delta)J_b^2 + C(\delta)J_c^2 + \frac{1}{2I_\delta}p_\delta^2 + V(\delta), \quad (1)$$

where $A(\delta)$, $B(\delta)$, and $C(\delta)$ are the rotational “constants” (no longer constants because of bending motion), δ being the flexible angle between the OH bonds, and J_a , J_b , and J_c are the components of the water rotational angular momentum J along the principal moment of inertia axes. I_δ is the “moment of inertia” for the bending motion and is given explicitly in Ref. 21 where the convention is $\rho = \pi - \delta$. $V(\delta)$ describes the intramolecular bending potential of water. We used the following analytic function, as given by Wu *et al.*:²⁶

$$V(\delta) = \frac{1}{2}k_1u^2 + g_1u^3, \quad (2)$$

where $u = \cos \delta - \cos \delta_{eq}$ and δ_{eq} is the equilibrium value of δ . In what follows, the (instantaneous) energies of rotation and vibration of H_2O are thus defined, respectively, as

$$E_{rot} = A(\delta)J_a^2 + B(\delta)J_b^2 + C(\delta)J_c^2, \quad (3)$$

$$E_{vib} = \frac{1}{2I_\delta}p_\delta^2 + V(\delta). \quad (4)$$

In the space-fixed frame, the coupling between rotation and vibration occurs through (i) the dependence of the rotational constants on the bend coordinate (centrifugal coupling) and (ii) the dependence of the PES on the bend coordinate (intermolecular coupling). In practice, the contribution of the centrifugal coupling was found to be minor.

The classical equations of motion were numerically solved using an extrapolation (Bulirsch-Stoer) algorithm.²⁷ Energy was conserved up to four digits, i.e., within a few cm^{-1} , while angular momentum was conserved up to eight digits. In all calculations, water was initially taken in its first excited bending mode $\nu_2=1$ and cross sections were calculated for several sets of initial H_2O and H_2 rotational energies. Batches of 10 000 trajectories were found necessary to get sufficient statistics for each set. The initial internal ener-

gies were assigned to correspond precisely to quantum states, using the correspondence principle. For each molecule, the classical rotational angular momentum was thus taken as $[J(J+1)]^{1/2}$, where J is the rotational quantum (integer) number. For water, initial values of the classical angular momentum components J_a and J_c were simply assigned to the pseudo-quantum-numbers K_a and K_c . This trivial initial selection was found to reproduce exact quantum eigenvalues within 10 cm^{-1} for the lowest rotational levels in $\nu_2=1$ and within a few percent for the highest ones, i.e., with sufficient precision for our exploratory purposes. The translational energy was set at 3500 cm^{-1} , which approximately corresponds to the thermal-averaged velocity v_{th} at a temperature of 4000 K. This relatively large energy was necessary to get good statistics, because of the rareness of vibrational transitions. The initial value of the projection of the intermolecular distance on the collision axis was set to 20 a.u. The initial values of the vibrational and rotational phases and the molecular orientations were Monte Carlo selected from appropriate distributions. Finally, the maximum impact parameter b_{max} for each batch of trajectories was taken as the smallest impact parameter for which 1000 trajectories produced no change in the vibrational state of water. In practice b_{max} was found to range between 4 and 6 a.u. at the selected collisional energy.

Two of us²⁸ have recently revisited the semiclassical quantization of the rigid asymmetric rotor in the context of final-state analysis in inelastic collisions. They have demonstrated that the standard bin histogram method, widely used in quasiclassical trajectory calculations involving linear target molecules, cannot be generalized to the case of asymmetric top molecules owing to ambiguities in the assignment of the final classical action J' to a particular rotational quantum state. These ambiguities result, for a given J' , from pairs of states which are indistinguishable within the bin histogram approach at the quasiclassical, primitive semiclassical, and uniform semiclassical levels of theory. This result implies that state-to-state rotational and rovibrational cross sections cannot be computed from a classical trajectory for an asymmetric top. The usual final-state analysis used for diatoms (see, e.g., Blais and Truhlar²⁹) cannot therefore be employed here. However, “ J -resolved” cross sections can still be computed by (implicit) summation over all K'_a and K'_c for a given J' . As a result, K'_a and K'_c were not considered in the present final-state analysis and the classical angular momenta J' and J'_2 were simply truncated to the nearest integers. This in turn implies that the quantum ortho-/paradistinction of H_2O (and therefore of H_2 as well) was neglected in our calculations since no rigorous method of treating this distinction throughout a classical trajectory exists for an asymmetric top. The ortho-/paramodification should, however, be not crucial here as we are not interested in detailed state-to-state processes but rather on qualitative effects on rotationally summed cross sections. Similarly, the final vibrational state analysis was performed by a simple average of the vibrational energy of water over several vibrational periods (at the end of the trajectory) and by truncating the classical ν'_2 (using the harmonic-oscillator approximation) to the nearest integer taking zero-point energy into account. The final rotational

energy was also obtained as the difference between the internal energy and the time-averaged vibrational energy.

According to the above Monte Carlo sampling, the J -resolved cross section for the VR of water was calculated for each set of initial rotational states as

$$\sigma(\{v_2=1, J_{K_a K_c}; J_2\} \rightarrow \{v'_2=0, J', J'_2\}) = \pi b_{\max}^2 \frac{N_r}{N}, \quad (5)$$

where N_r is the number of trajectories leading to the final state $\{v'_2=0, J', J'_2\}$ and N is the total number of trajectories sampled. This cross section has a Monte Carlo standard deviation of

$$\Delta\sigma = \pi b_{\max}^2 \frac{N_r}{N} \left(\frac{N - N_r}{NN_r} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

Finally, the total (rotationally summed) cross section is defined as

$$\begin{aligned} \sigma(\{v_2=1, J_{K_a K_c}; J_2\} \rightarrow \{v'_2=0\}) \\ = \sum_{J', J'_2} \sigma(\{v_2=1, J_{K_a K_c}; J_2\} \rightarrow \{v'_2=0, J', J'_2\}). \end{aligned} \quad (7)$$

It should be noted that within the rotational IOS approximation, the above total cross section does not depend on the initial rotational states.³⁰ QCT calculations may serve to assess the validity of VCC-IOS calculations by testing the dependence of the total cross section on the initial rotational states. As discussed in the Introduction, the VCC-IOS method is the most common and tractable (quantum) approach to compute state-to-state rovibrational cross sections. It is known to be valid when the rotational period of the molecule is much longer than the collision time. For H₂O, the ratio of the rotational frequency (~ 1000 GHz) to the collision frequency ($\sim \nu_{\text{th}}/2b_{\max}$) is about 1/10 for a temperature of 4000 K. The reliability of the IOS approximation is thus questionable, even for the high collision energy of interest here.

Finally, it should be noted that Faure *et al.*¹³ have directly computed rate constants instead of cross sections. These rates (which correspond to the integration and average of the above total cross sections over thermal distributions of initial collisional and rotational energies) were obtained by a direct Monte Carlo sampling of the initial rotational and collisional energy distributions at a given temperature.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Inelastic cross sections

Table I presents QCT total cross sections for the vibrational relaxation of H₂O($v_2=1$) by H₂ at a collision energy of 3500 cm⁻¹. The total cross section (in atomic units) is given for different initial H₂O and H₂ rotational states. These initial states were chosen in order to mimic the Boltzmann rotational distribution at 4000 K where the most-populated states are, respectively, $J_{K_a K_c}=13_{0,13}$ and $J_2=5$. First, it can be noticed that the rotation of both the target H₂O and the projectile H₂ can greatly enhance the VR process, as already observed for diatomic systems (see, e.g., Ref 31). As explained above, this result is in contradiction with the VCC-IOS pre-

TABLE I. Total cross sections (in a.u.) for the vibrational relaxation of the H₂O bending mode ($v_2=1$) by H₂ as a function of initial rotational levels. The initial (experimental) internal molecular energies are given in cm⁻¹. The collisional energy is 3500 cm⁻¹. The values in brackets denote two Monte Carlo standard deviations.

$J_{K_a K_c}$	J_2	E_{int}	$\sigma(v_2=1 \rightarrow v'_2=0)$
0 _{0,0}	0	1594.7	0.26(0.07)
7 _{0,7}	0	2180.6	0.30(0.08)
7 _{3,4}	0	2462.9	0.41(0.11)
7 _{7,0}	0	3109.9	1.21(0.15)
13 _{0,13}	0	3391.1	0.42(0.10)
13 _{6,7}	0	4442.7	3.55(0.39)
13 _{13,0}	0	6220.6	1.80(0.28)
24 _{0,24}	0	7261.3	0.96(0.21)
24 _{12,12}	0	10 841.3	9.98(0.64)
24 _{24,0}	0	14 644.8	0.00 ^a
0 _{0,0}	2	1950.6	0.40(0.11)
0 _{0,0}	5	3374.4	1.72(0.28)

^aSee text.

diction. Second, the dependence of VR on rotation does not simply correlate with the increase of angular momenta, as observed for diatoms. Thus, for $J=7$, the total cross section is significantly enhanced with respect to the rotationless value (and according to the Monte Carlo error) only when $K_a=7$ and $K_c=0$. This observation might simply reflect the increase of rotational energies. However, for $J=13$ and $J=24$, the highest initial energy levels do not have the largest cross sections. Thus, while the rotational enhancement is modest for all J when $K_a=0$, it becomes very large (up to a factor of 40) for $J=13$ and $J=24$ when both K_a and K_c are nonzero. Another striking result occurs for $J=24$ when $K_a=24$ and $K_c=0$: in this case, the cross section entirely vanishes and more than 95% of the trajectories lead to the excitation of $v_2=2$. This last result, however, must be viewed with caution since the rigid bender approximation becomes less and less valid as J increases. In any case, the increase of excitation to $v_2=2$ with increasing J was observed as a general trend.

It is clear from the above observations that the rotational asymmetry of water is crucial in interpreting the present VR results. From the classical standpoint, impulsive collisions are known to promote rovibrational energy transfer (see, e.g., Ref. 32). VR cross sections are thus expected to increase with increasing rotational velocities. Here, as observed for $J=13$ and $J=24$, the largest cross sections do not necessarily correlate with the largest rotational velocities ($K_c=0$). Rather, the increase of complexity of the internal water rovibrational motion seems to facilitate VR. This interpretation in terms of complexity was already drawn by Zenevich *et al.*³¹ in their study on rovibrational energy transfer in H₂+H₂ collisions, although in their case the enhancement of the VR process resulted only from the increase of rotational energy. In the present case, we interpret our results as suggesting that the energetic factor is dominant for low J while for sufficiently large J the dynamics becomes dominated by the complexity of the internal motion as determined by the initial angular momentum orientation. It should also be noted that

1-5

Vibrational relaxation of water

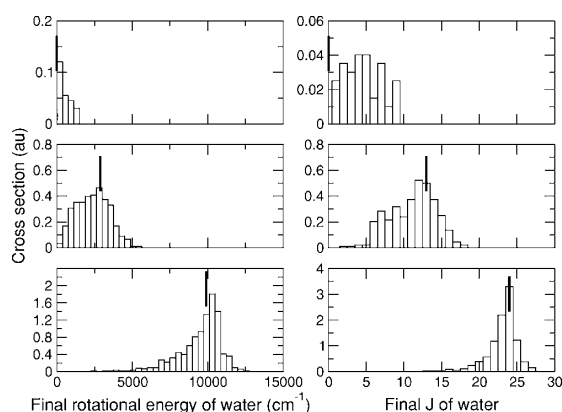


FIG. 3. Final rotational energy and angular momentum distributions of $H_2O(v_2=0)$ after vibrational relaxation of $H_2O(v_2=1)$ by H_2 . The initial rotational states of water are, from top to bottom, $J_{KaKc}=0_{0,0}$, $13_{6,7}$, and $24_{12,12}$. The initial rotational state of H_2 is $J_2=0$ in all three cases. The thick vertical lines denote initial values.

for $J \leq 5$, no significant rotational enhancement was observed. As a result, VCC-IOS calculations are expected to be valid for low J at similar collision energies.

In order to get further insight into the VR mechanism, we plot in Fig. 3 the rotational energy and J distribution of water after the vibrational relaxation of $H_2O(v_2=1)$ in various levels of rotational excitation. Such plots have been presented previously for atom-diatom systems such as Li_2^*+Ne ,¹⁹ $HF+Ar$,¹⁴ or $CO+He$.³³ In all these studies, the diatomic targets were found to exhibit quasisonant vibration-rotation energy transfer when they were initially in high rotational excitation: VR cross sections were shown to peak at the final rotational states of $v=0$ which are closest in energy to the initial rotational state of $v=1$. The final rotational distribution was also found to narrow as the initial collision energy decreases and as the initial rotational energy increases. We note that a quasisonant vibration-vibration energy transfer was also observed by Lendvay *et al.*³⁴ in the case of VR of $H_2O(v_3=2-4)$ by H atoms. In this latter study, the rotation of H_2O was treated within the IOS approximation. In Fig. 3, we do observe similar although much less marked trends. The rotational distribution after VR of the lowest $0_{0,0}$ level is broad and centered around $J=5$. As the initial rotational excitation increases, the final rotational distribution narrows and shifts toward large J , peaking around the initial J . However, as a single water angular momentum J corresponds to a large distribution of rotational levels (see Fig. 1), we have also plotted the final water rotational energy distribution. It can be noticed that this distribution peaks around the initial value and that the average rotational energy transferred per collision is rather small ($\langle \Delta E_{rot} \rangle$ is only a few hundreds of cm^{-1}) and decreases with increasing J . This suggests that the VR process is only weakly rotationally inelastic in H_2O and that the vibrational energy excess is mainly removed to translation and H_2 rotation, as illustrated in Fig. 4 where it is observed that the final translation and H_2 rotation energy distributions are significantly heated up with respect to the initial values. The quasisonant nature of VR ob-

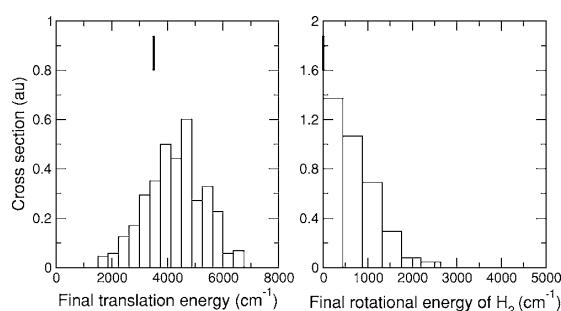
J. Chem. Phys. **123**, 1 (2005)

FIG. 4. Final translational energy and H_2 rotational energy distributions after vibrational relaxation of $H_2O(v_2=1)$. The initial H_2O and H_2 rotational states are, respectively, $J_{KaKc}=13_{6,7}$ and $J_2=0$. The thick vertical lines denote initial values.

served in diatomic systems is therefore found to be only minor here. However, as shown by Krems *et al.*³³ in the case of CO, it is likely that H_2O will also exhibit significant near-resonant energy transfer at lower collision energy or higher rotational excitation. Finally, we note that the broadness of the final water rotational energy distribution in Fig. 4 indicates the presence of “supercollisions” with large rotational inelasticity (larger than a few thousands of cm^{-1}). These supercollisions have been observed experimentally and theoretically in larger and highly excited systems such as benzene + Ar.³⁵

B. Structure of the scattering process

One of the particular advantage of classical mechanics is to provide a detailed, time-dependent picture of the scattering event. In particular, sets of trajectories can be analyzed in phase space to detect the absence or presence of irregular (chaotic) dynamics. This type of analysis has been employed with great success at several instances, in particular, for reactive scattering where the concept of transition state (TS) has been shown to be extremely useful. It was introduced long ago on an heuristic basis (see Truhlar *et al.*³⁶ for a review) and put on a sound basis recently.^{37,38} Its application to rotationally inelastic scattering has been suggested recently,⁷ but rovibrational transitions seem yet out of reach, especially so for polyatomic targets. The concept of phase-space tubes or conduits³⁹⁻⁴¹ provides another tool of potential interest for exploring the present dynamical system.

The first and main problem here is the high dimensionality of the representative phase space: we have nine generalized coordinates and thus an 18-dimensional phase space. The second problem is the very different nature of inelastic scattering with respect to reactive scattering. While it is possible for the latter to easily define two (or several) disconnected asymptotic phase-space regions corresponding to the different reactant/product channels, the task is much less clear for inelastic scattering. In Refs. 7 and 42, some kind of TS was indeed defined for the H_2O-H_2 system, but only rotational (de)excitation was considered. It is clear that the dynamics generated by the rovibration of a rigid bender is nonlinear, prone to bifurcations⁴³ and exhibits some chaos.²¹ Adding to the rotation of the rigid bender its interaction with

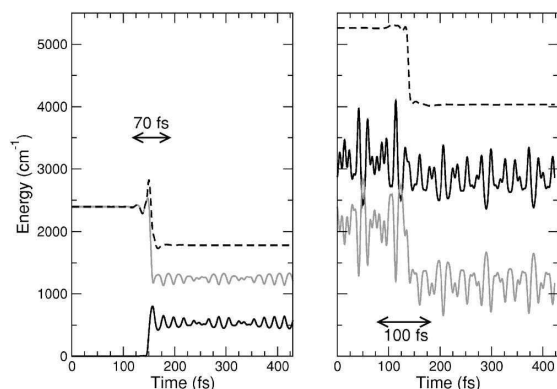
1-6 Faure *et al.*

FIG. 5. Typical vibrational relaxation trajectories: internal energy of water as a function of time. The black and gray lines denote, respectively, the rotational and vibrational energies of water [Eqs. (3) and (4)]. The dashed line gives their sum. The initial rotational state of H₂O is $J_{K_a,K_c}=0_{0,0}$ (left panel) and $J_{K_a,K_c}=13_{6,7}$ (right panel). The initial rotational state of H₂ is $J_2=0$ in both cases. The approximate time scale of the collision is indicated.

a projectile should only complicate dynamics by adding new nonseparable interactions. However, the scattering system being open, it is not obvious whether this underlying chaotic dynamics appears in the actual observables.

We performed two tests for detecting a possible appearance of chaotic dynamics in the scattering process. A first, intuitive test is to look at actual vibrational relaxation trajectories. Two typical examples are shown in Fig. 5. It can be seen that VR occurs on a very short time scale, about 100 fs, i.e., in a time comparable to a few vibrational periods (about 20 fs) and similar to the rotational period (a few hundreds of femtoseconds). We found no evidence of trajectories whose vibrational energy varies on a longer time scale or whose vibrational energy hops back and forth between several average values, indicating a complicated interplay between translational and rovibrational dynamics. A second test for the occurrence of chaotic dynamics is to look for some kind of deflection function $X=X(F)$, where X is an observable and F is a classical phase absent in a quantum calculation.⁴⁴ Here, we chose F to be the intermolecular azimuthal angle Φ (see Fig. 6). The observables are (i) the rotational energy of water [Eq. (3)], (ii) the vibrational energy of water [Eq. (4)], and (iii) the rotational energy of hydrogen. Two typical examples are presented in Fig. 6. The deflection functions are found to be continuous and show no pattern of discontinuities. In the presence of extended chaos arising from the homo-/heteroclinic intersections of some large dimensionally stable and unstable manifolds, these deflection functions would show the characteristic fractal pattern of discontinuities, at least in some domain of the incoming phases.^{41,44,45} These large-scale structures are conspicuously absent here.

This absence of chaos may arise for two nonexclusive reasons. One reason, obviously relevant here, is the short collision time. As we have shown earlier,^{44,46} the occurrence of scattering chaos is possible if the residence time τ_r in the interaction region is much longer than the mean resonance time represented here by the vibrational period τ_{vib} . All numerical experiments have shown that $\tau_r \sim \tau_{\text{vib}}$, precluding

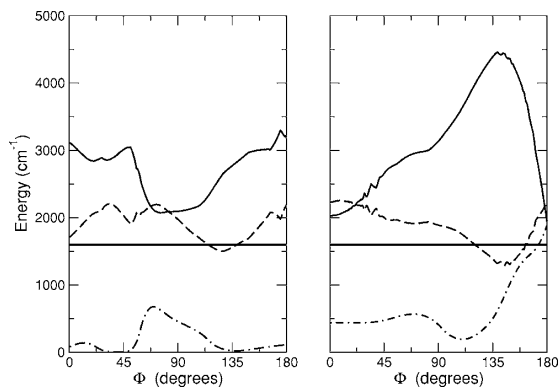
J. Chem. Phys. **123**, 1 (2005)

FIG. 6. Deflection functions: final internal energies of H₂O and H₂ as a function of the azimuthal angle Φ . The solid and dashed lines denote the H₂O rotational and vibrational energies, respectively. The H₂ rotational energy is given by the dot-dashed line. The horizontal dashed line gives the upper limit (1594.7 cm⁻¹) below which vibrational relaxation has occurred classically. In both panels, the initial H₂O and H₂ rotational states are, respectively, $J_{K_a,K_c}=13_{6,7}$ and $J_2=0$. The final states are $J=13$ and $J_2=1$ (left panel) and $J=17$ and $J_2=2$ (right panel).

any possible exploration of the chaotic phase-space. This can also be understood in terms of phase space tubes:^{39,40} tubes drive the density of probability from the incoming asymptotic region to the mixing region (where the transition occurs) and from the interaction region towards the outgoing asymptotic region. If τ_r is very short, like here, then the two tube systems (incoming and outgoing) cross each other in a direct way, as found by Wadi and Wiesenfeld,⁴⁰ without any back and forth oscillations along the vibrational/rotational motions. In such a case, the measure of the chaotic phase space, even if present in principle, becomes (very) marginal. The second reason, which remains conjectural, is that there is no large dimensional phase-space structure undergoing the stretching and folding giving rise to chaos. In the case of an 18-dimensional phase space, one needs codimension-one (dimensions 17 and 16 in the energy shell) stable/unstable manifolds, such as those observed in Refs. 37, 41, 45, and 47. These structures arise from a transition state, presumably absent here but likely present at much lower collisional energy. In the present regime (far above threshold), the chaotic phase space could be of reduced dimensionality, its effect remaining marginal.

IV. CONCLUSION

Vibrational relaxation cross sections of H₂O($v_2=1$) by H₂ molecules have been calculated on the recent high-accuracy *ab initio* potential-energy surface of Faure *et al.*¹³ using quasiclassical trajectory calculations. The role of molecular rotation has been investigated at a collisional energy of 3500 cm⁻¹ and it has been shown that the initial rotational excitation of both the target and the projectile can significantly enhance the total (rotationally summed) vibrational relaxation cross sections. The asymmetric top character of water was also found to be crucial, as reflected by the strong and complex dependence of cross sections on the orientation of the water angular momentum. In contrast with systems

exhibiting quasis resonant VR cross sections, the vibrational energy excess was found here to be mainly removed to translation and H_2 rotation. The absence of dynamical chaos was shown and was attributed to the short collision time (at the selected collisional energy) which is comparable to a few vibrational periods. Despite the intrinsic limitations of classical mechanics, in particular, those related to the quantization of the rotational degrees of freedom,²⁸ an important prediction of these exploratory results is that quantum approximations based on a complete decoupling of rotation and vibration, such as the widely used VCC-IOS method, would largely underestimate the rovibrationally inelastic cross sections, except for low values of angular momenta. In this respect, we would like to emphasize that the success of the VCC-IOS approach for the VR of $H_2O(v_3=4)$ by H atoms¹² is not contradictory since for high initial vibrational excitation there is a considerable mixing of vibrational states and the role of rotation becomes minor (see Ref. 34). For lower initial excitation such as in the present study, more elaborate treatments of rotation should prove necessary to compute accurate state-to-state cross sections which are required, in particular, to interpret astronomical spectra of vibrationally excited water.

ACKNOWLEDGMENTS

All QCT calculations were performed on the CIMENT computer grid (project Cigri of the "Action Incitative GRID") with the valuable help from F. Roch and N. Capit. This research was supported by the CNRS national program "Physique et Chimie du Milieu Interstellaire." One of the authors (M.W.) was supported by the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

¹ K. M. Menten and K. Young, *Astrophys. J. Lett.* **450**, L67 (1995).

² M. P. Hodges, R. J. Wheatley, G. K. Schenter, and A. H. Harvey, *J. Chem. Phys.* **120**, 710 (2004).

³ T. R. Phillips, S. Maluendes, and S. Green, *J. Chem. Phys.* **102**, 6024 (1995).

⁴ T. R. Phillips, S. Maluendes, and S. Green, *Astrophys. J., Suppl.* **107**, 467 (1996).

⁵ M.-L. Dubernet and A. Grosjean, *Astron. Astrophys.* **390**, 793 (2002).

⁶ A. Grosjean, M.-L. Dubernet, and C. Ceccarelli, *Astron. Astrophys.* **408**, 1197 (2003).

⁷ L. Wiesenfeld, A. Faure, and T. Johann, *J. Phys. B* **36**, 1319 (2003).

⁸ P. F. Zittel and D. E. Masturzo, *J. Chem. Phys.* **95**, 8005 (1991).

⁹ P. W. Barnes, I. R. Sims, and I. W. M. Smith, *J. Chem. Phys.* **120**, 5592 (2004).

¹⁰ S. S. Miljanic and C. B. Moore, *J. Chem. Phys.* **73**, 226 (1980).

¹¹ J. Ree and H. K. Shin, *J. Chem. Phys.* **93**, 6463 (1990).

¹² P. W. Barnes, I. R. Sims, I. W. M. Smith, G. Lendvay, and G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.* **115**, 4586 (2001).

¹³ A. Faure, P. Valiron, M. Wernli, L. Wiesenfeld, C. Rist, J. Noga, and J. Tennyson, *J. Chem. Phys.* **122**, 221102 (2005).

¹⁴ R. V. Krems, N. Marković, A. A. Buchachenko, and S. Nordholm, *J. Chem. Phys.* **114**, 1249 (2001).

¹⁵ S. W. Lin and H. Guo, *Chem. Phys.* **289**, 191 (2003).

¹⁶ E. González-Alfonso, C. M. Wright, J. Cernicharo, D. Rosenthal, A. M. S. Boonman, and E. F. van Dishoeck, *Astron. Astrophys.* **386**, 1074 (2002).

¹⁷ N. Balakrishnan, M. Vieira, J. F. Babb, A. Dalgarno, R. C. Forrey, and S. Lepp, *Astrophys. J.* **524**, 1122 (1999).

¹⁸ M. E. Mandy and S. K. Pogrebnya, *J. Chem. Phys.* **120**, 5585 (2004).

¹⁹ B. Stewart, P. D. Magill, and D. E. Pritchard, *J. Phys. Chem. A* **104**, 10565 (2000).

²⁰ J. Tennyson, N. F. Zobov, R. Williamson, O. L. Polyansky, and P. F. Bernath, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **30**, 735 (2001).

²¹ J. H. Frederick and G. M. McClelland, *J. Chem. Phys.* **84**, 4347 (1986).

²² K. P. Huber and G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules, Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. 4* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).

²³ H. R. Mayne, in *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*, edited by R. Wyatt and J. Zhang (Marcel Dekker, New York, 1996), p. 589.

²⁴ T. R. Phillips, S. Maluendes, A. D. McLean, and S. Green, *J. Chem. Phys.* **101**, 5824 (1994).

²⁵ A. Faure, C. Rist, and P. Valiron, *Astron. Astrophys.* **348**, 972 (1999).

²⁶ G. Wu, G. C. Schatz, G. Lendvay, D. Fang, and L. B. Harding, *J. Chem. Phys.* **113**, 3150 (2000).

²⁷ W. Press, S. Teukolsky, W. Vetterling, and B. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran*, 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).

²⁸ A. Faure and L. Wiesenfeld, *J. Chem. Phys.* **121**, 6771 (2004).

²⁹ N. C. Blais and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **65**, 5335 (1976).

³⁰ R. Goldflam, D. J. Kouri, and S. Green, *J. Chem. Phys.* **67**, 4149 (1977).

³¹ V. A. Zenevich, G. D. Billing, and G. Jolicard, *Chem. Phys. Lett.* **312**, 530 (1999).

³² J. J. Tanner and M. M. Maricq, *Chem. Phys.* **119**, 307 (1988).

³³ R. V. Krems, A. A. Buchachenko, N. Markovic, and S. Nordholm, *J. Chem. Phys.* **117**, 166 (2002).

³⁴ G. Lendvay, K. S. Bradley, and G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.* **110**, 2963 (1999).

³⁵ T. Lenzer, K. Luther, J. Troe, R. G. Gilbert, and K. F. Lim, *J. Chem. Phys.* **103**, 626 (1995).

³⁶ D. G. Truhlar, B. Garrett, and S. Klippenstein, *J. Phys. Chem.* **100**, 12771 (1996).

³⁷ S. Wiggins, L. Wiesenfeld, C. Jaffé, and T. Uzer, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5478 (2001).

³⁸ T. Komatsuzaki and R. S. Berry, *Adv. Chem. Phys.* **130**, 143 (2005).

³⁹ A. Ozorio de Almeida, N. De Leon, M. Mehta, and C. Marston, *Physica D* **46**, 265 (1990).

⁴⁰ H. Wadi and L. Wiesenfeld, *Chem. Phys. Lett.* **300**, 37 (1999).

⁴¹ H. Waalkens, A. Burbanks, and S. Wiggins, *J. Chem. Phys.* **121**, 6207 (2004).

⁴² L. Wiesenfeld, *Adv. Chem. Phys.* **130**, 217 (2005).

⁴³ A. Pyshchev, *Phys. Rev. A* **68**, 042502 (2003).

⁴⁴ Z. Kovács and L. Wiesenfeld, *Phys. Rev. E* **51**, 5476 (1995).

⁴⁵ Z. Kovács and L. Wiesenfeld, *Phys. Rev. E* **63**, 056207 (2001).

⁴⁶ L. Wiesenfeld, *Few-Body Syst.* **31**, 211 (2002).

⁴⁷ M. Toda, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2670 (1995).

E.4 CO-H₂, A&A 2006

Astronomy and Astrophysics, **446** (2006) 367

“Improved low-temperature rate constants for rotational excitation of CO by H₂”

M. Wernli, P. Valiron, A. Faure, L. Wiesenfeld, P. Jankowski, K. Szalewicz

E.4.1 Résumé et références

N'étant pas encore paru au moment où certaines parties de cette thèse furent rédigées, une bonne partie de ce qui se trouve dans cet article est aussi présent dans le corpus de cette thèse. Le potentiel est exposé dans la section 3.7.1. Les calculs de collision et les résultats sont donnés dans la section 4.5.1.

A&A 446, 367–372 (2006)
 DOI: 10.1051/0004-6361:20053919
 © ESO 2006

Improved low-temperature rate constants for rotational excitation of CO by H₂[★]

M. Wernli¹, P. Valiron¹, A. Faure¹, L. Wiesenfeld¹, P. Jankowski², and K. Szalewicz³

¹ Laboratoire d'Astrophysique de Grenoble, UMR 5571 CNRS-UJF, OSUG, Université Joseph Fourier, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

e-mail: michael.wernli@obs.ujf-grenoble.fr

² Department of Quantum Chemistry, Institute of Chemistry, Nicolaus Copernicus University, Gagarina 7, 87-100 Toruń, Poland

³ Department of Physics and Astronomy, University of Delaware, Newark, DE 19716, USA

Received 26 July 2005 / Accepted 12 September 2005

ABSTRACT

Cross sections for the rotational (de)excitation of CO by ground state para- and ortho-H₂ are obtained using quantum scattering calculations for collision energies between 1 and 520 cm⁻¹. A new CO–H₂ potential energy surface is employed and its quality is assessed by comparison with explicitly correlated CCSD(T)-R12 calculations. Rate constants for rotational levels of CO up to 5 and temperatures in the range 5–70 K are deduced. The new potential is found to have a strong influence on the resonance structure of the cross sections at very low collision energies. As a result, the present rates at 10 K differ by up to 50% with those obtained by Flower (2001) on a previous, less accurate, potential energy surface.

Key words. molecular data – molecular processes – ISM: molecules

1. Introduction

Since its discovery in interstellar space more than 30 years ago (Wilson et al. 1970), carbon monoxide (CO) has been extensively observed both in our own and in other galaxies. CO is indeed the second most abundant molecule in the Universe after H₂ and, thanks to its dipole moment, it is the principal molecule used to map the molecular gas in galactic and extragalactic sources. CO is also currently the only molecule to have been observed at redshifts as high as $z = 6.42$ (Walter et al. 2003). Collisional excitation of rotational levels of CO occurs in a great variety of physical conditions and emission from levels with rotational quantum numbers J up to 39 have been identified in circumstellar environments (Cernicharo et al. 1996).

Hydrogen molecules are generally the most abundant colliding partners in the interstellar medium, although collisions with H, He and electrons can also play important roles, for example in diffuse interstellar clouds. Rate coefficients for collisions with H₂ based on the potential energy surface (PES) of Jankowski & Szalewicz (1998, hereafter JS98), have been calculated recently (Mengel et al. 2001; Flower 2001). These rates were found to be in reasonable agreement (typically within a factor of 2 at 10 K) with those computed on older and less

accurate PES (e.g. Schinke et al. 1985). However, in contrast to previous works, Mengel et al. (2001) and Flower (2001) found the inelastic rates with $\Delta J = 1$ larger than those with $\Delta J = 2$ for para-H₂. This result reflects the crucial importance of the PES, whose inaccuracies are one of the main sources of error in collisional rate calculations, especially at low temperatures (see, e.g., Balakrishnan et al. 2002). The JS98 surface has been checked against experiment by a couple of authors. Gottfried & McBane (2001), in particular, computed second virial coefficients below 300 K and showed that the attractive well of the PES was slightly too deep. A modification which consists of multiplying the PES by a factor of 0.93 was therefore suggested by these authors. This modification was applied by Mengel et al. (2001) and it was indeed found to produce better agreement with measurements of pressure broadening cross sections. On the other hand, the original PES was found to give a very good agreement with experimental state-to-state rotational cross sections measured near 1000 cm⁻¹ (Antonova et al. 2000). At these energies, however, only the short-range repulsive region of the PES is probed. Finally, Flower (2001) showed that the scaling of 0.93 has only minor influence on the rotational rates and he employed the original PES.

Very recently, a new PES has been computed by Jankowski & Szalewicz (2005, hereafter JS05). In contrast to the JS98 surface, which was calculated within the symmetry-adapted perturbation theory (SAPT), the JS05 surface has been

[★] Tables A1 and A2 are only available in electronic form at <http://www.edpsciences.org>

obtained using the supermolecular approximation based on the CCSD(T) method using correlation-consistent basis sets complemented by bonding functions and basis set extrapolation. It turned that the major inaccuracy of JS98 was due to the use of a correction for the effects of the third and higher orders extracted in an approximate way from supermolecular SCF calculations. It recently became clear that this correction should not be used for nonpolar or nearly nonpolar monomers. If this term is removed from JS98, the agreement of the resulting surface with JS05 is excellent. Jankowski & Szalewicz (2005) have employed their new PES to calculate rovibrational energy levels of the para-H₂–CO complex and they obtained a very good agreement (better than 0.1 cm⁻¹ compared to 1 cm⁻¹ for the JS98 surface) with the measurements by McKellar (1998). The computed values of the second virial coefficients also agree very well with the experimental ones. Full details can be found in Jankowski & Szalewicz (2005). In the present paper, we present new rate constants for the rotational excitation of CO by H₂ based on the JS05 surface. Our results are restricted to low temperatures ($T < 70$ K) because the new PES calculations are found to affect the rotational cross sections only at low collision energy ($E_{\text{coll}} < 60$ cm⁻¹). As shown below, differences with the results of Flower (2001) range from a few percent to 50%. Such effects, if not dramatic, are significant in view of the special importance of the CO–H₂ system in astrophysics. Furthermore, the present results are of particular interest for comparisons with future measurements planned in Rennes by Sims and collaborators (Sims 2005).

2. Method

2.1. Potential energy surface

Following the conventions of JS98, the CO–H₂ “rigid-body” PES is described by the following four Jacobi coordinates: three angles θ_1 , θ_2 and ϕ and the distance R denoting the intermolecular centre of mass separation. The angles θ_1 and θ_2 are the tilt angles of H₂ and CO with respect to the intermolecular axis, and ϕ is the dihedral angle. In the linear geometry, the oxygen atom points toward H₂ when $\theta_2 = 0$. The JS05 surface has been obtained by averaging over the intramolecular ground state vibration of H₂, while CO was treated as rigid at its vibrational ground-state averaged geometry. The JS05 surface has a global depth of -93.049 cm⁻¹ for the linear geometry with the C atom pointing toward the H₂ molecule ($\theta_1 = 0$, $\theta_2 = 180^\circ$, $\phi = 0$) and for a centre of mass separation $R_{\text{min}} = 7.92$ bohrs. The (unscaled) JS98 and JS05 surfaces are presented in Fig. 1 and compared to independent CCSD(T)-R12 calculations using ground-state averaged geometries for CO and H₂.

The latter calculations can be considered as high accuracy state-of-the-art ab initio calculations. Indeed the CCSD(T)-R12 approach¹ has been shown to produce intermolecular energies

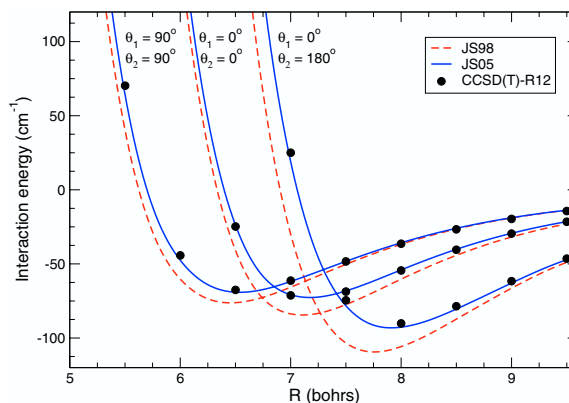


Fig. 1. H₂–CO interaction energy as a function of R for three coplanar configurations: $(\theta_1, \theta_2) = (90^\circ, 90^\circ)$, $(0^\circ, 0^\circ)$ and $(0^\circ, 180^\circ)$. The dashed and solid lines denote the JS98 and JS05 calculations, respectively. The filled circles correspond to independent CCSD(T)-R12 calculations (see text).

with near spectroscopic accuracy without recourse to extrapolation (Halkier et al. 1999; Müller & Kutzelnigg 2000; Faure et al. 2005). In order to save some computing time and to improve the numerical stability of the R12 operator, the core orbitals were frozen² in the CCSD(T)-R12 calculations. We employed R12-suited basis sets including up to g functions for C and O, and d functions for H (as developed in Noga & Valiron 2003; Kedžuch et al. 2005). The R12 results are assumed to approach the basis set limit within 1–2 cm⁻¹. In particular the inclusion of a large set of bonding functions (corresponding to the R12-suited H set) affects the interaction by ≈ 0.5 cm⁻¹ only at 7 bohrs separation, while the counterpoise corrections remain very small, generally below 1 cm⁻¹.

Here, we can observe that the JS05 surface agree very well with the CCSD(T)-R12 results while the JS98 surface overestimates the depth of the CO–H₂ potential well by about 10–20%, as anticipated by Gottfried & McBane (2001). However, the JS05 surface lies slightly below the CCSD(T)-R12 one. This agrees with the observation in JS05, based on extrapolations involving bases up to quintuple zeta quality, that the potential is about 1–2 cm⁻¹ too deep in the region of the global minimum. On the other hand, the comparison of the virial coefficients from JS05 with experiment suggests that the exact potential is still deeper, probably due to the effects resulting from theory levels beyond CCSD(T). We also checked that the R12 values are recovered within 1 cm⁻¹ by a basis set extrapolation involving larger (triple and quadruple zeta) sets and the popular bonding functions proposed by Williams et al. (1995). These comparisons provides a further check of the quality of the new CO–H₂ PES and also confirm the suspected inaccuracies of the JS98 surface.

In order to interface the JS98 and JS05 surfaces with the scattering code, the FORTRAN routines of Jankowski & Szalewicz (1998, 2005) were employed to generate a grid

¹ The R12 coupled cluster theory with singles, doubles and perturbative triples properly describes the electron-electron cusp by including explicitly the inter-electronic coordinates into the wavefunction (Noga & Kutzelnigg 1994; see also Noga & Valiron 2002, for a review).

² This approximation is of little consequence as core correlation effects are minor for the CO–H₂ interaction (about 0.3 cm⁻¹ at 7 bohrs separation).

of 57 000 geometries. These grid points were distributed in 19 fixed intermolecular distances R (in the range 4–15 bohrs) via random sampling for the angular coordinates. At each intermolecular distance, the interaction potential V was least-squares fitted over the following angular expansion:

$$V(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = \sum_{l_1 l_2 l} v_{l_1 l_2 l}(R) s_{l_1 l_2 l}(\theta_1, \theta_2, \phi), \quad (1)$$

where the basis functions $s_{l_1 l_2 l}$ are products of spherical harmonics and are explicated in Eq. (A9) of Green (1975). These functions form an orthonormal basis set, and the expansion coefficients $v_{l_1 l_2 l}$ can thus be written as³

$$v_{l_1 l_2 l}(R) = \int_{\theta_1} \int_{\theta_2} \int_{\phi} V(R, \theta_1, \theta_2, \phi) s_{l_1 l_2 l}^*(\theta_1, \theta_2, \phi) \times \sin \theta_1 d\theta_1 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi. \quad (2)$$

The latter expression remains valid for any truncated expansion.

We selected an initial angular expansion including all anisotropies up to $l_1 = 10$ for CO and $l_2 = 6$ for H₂, resulting in 142 $s_{l_1 l_2 l}$ functions. The accuracy of the angular expansion was monitored using a self-consistent Monte Carlo error estimator (Rist et al. 2005), which also permitted to select the most pertinent angular terms. The resulting set was composed of 60 basis functions involving anisotropies up to $l_1 = 7$ and $l_2 = 4$. A cubic spline interpolation was finally employed over the whole intermolecular distance range and was smoothly connected with standard extrapolations to provide continuous expansion coefficients suitable for scattering calculations. The final accuracy of this 60 term expansion was found to be better than 1 cm⁻¹ in the global minimum region of the PES while the individual expansion coefficients were converged within 0.01 cm⁻¹. It should be noted that the expansion does not reproduce exactly the values of the potential energy at the grid points⁴, in contrast to the approach followed by Flower (2001) who used the same number (25) of angular geometries and basis functions. The main advantage of our approach is to guarantee the convergence of the individual expansion coefficients, in particular in the highly anisotropic short-range part ($R < 6$ bohrs) of the interaction.

2.2. Scattering calculations

The MOLSCAT code (Hutson & Green 1994) was employed to perform the rigid-rotor scattering calculations reported below. All calculations were made using the rigid rotor approximation, with rotational constants $B_{\text{CO}} = 1.9225$ cm⁻¹ and $B_{\text{H}_2} = 60.853$ cm⁻¹. For para-H₂ ($j_2 = 0$), calculations were carried out at total energies (collision plus CO rotation) ranging from 4 to 520 cm⁻¹. Full close-coupling calculations were performed between 4 and 160 cm⁻¹, with steps of 0.2 cm⁻¹ in the resonance range 4–120 cm⁻¹, and a much coarser step of

³ \star denotes the complex conjugate. Note that the angular conventions of Green (1975) are slightly different from those of Jankowski & Szalewicz (1998).

⁴ The residual differences indicate the cumulative effects of the higher expansion terms.

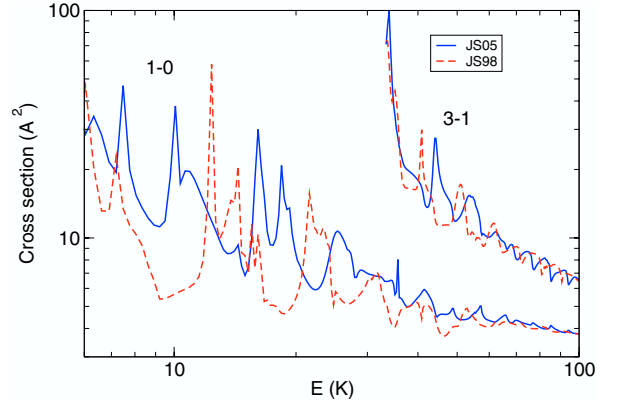


Fig. 2. Inelastic deexcitation cross sections for CO in collisions with para-H₂ as a function of total energy. Both curves are the results of our calculations with the unscaled JS98 PES (dashed curves), and the JS05 PES (solid curves).

5 cm⁻¹ between 120 and 160 cm⁻¹. Between 160 and 520 cm⁻¹, the coupled-state approximation (McGuire & Kouri 1974) was shown to reproduce full close-coupling calculations within a few percent and was thus employed. The energy step was 20 cm⁻¹ between 160 and 340 cm⁻¹, and 30 cm⁻¹ at higher energies. For ortho-H₂, the same collision energy grid was used, resulting in total energies in the range 126–642 cm⁻¹. The propagator used was the log-derivative propagator (Alexander & Manolopoulos 1987). Parameters of the integrator were tested and adjusted to ensure a typical precision of 1–2%. All the calculations with para-H₂ used a $j_2 = 0, 2$ basis, while the ortho-H₂ calculations used only a $j_2 = 1$ basis. Tests of this basis were made at the highest energy, where inclusion of the $j_2 = 3$ (closed) state was found to affect cross sections by less than one percent. At least three closed channels were included at each energy for the CO rotational basis. At the highest energy, we had thus a $j_1 \leq 18$ basis. Transitions among all levels up to $j_1 = 5$ were computed. Finally, rate constants were calculated for temperatures ranging from 5 to 70 K by integrating the cross sections over essentially the whole collision energy range spanned by the corresponding Maxwell-Boltzmann distributions. The energy grid was chosen so that the highest collision for all transitions be about ten times larger than the highest temperature. The accuracy of the present rates is expected to lie between 5 and 10% at 70 K, and probably better at lower temperatures.

3. Collisional cross sections and rates

Figure 2 clearly illustrates the fact that the resonance pattern, which is here of “shape” rather than “Feshbach” type as discussed by Flower (2001), strongly depends on the interaction potential. We also note that the very fine grid used at the lowest energies was necessary for a proper description of the resonances. It can be observed that the cross sections converge at higher energies (above the resonance regime), as the collision energy becomes large compared to the potential energy well

depth. As a result, rate constants are expected to differ significantly from those of Flower (2001) at very low temperatures only.

We present in Tables 1 and 2 our rate constants at 10, 30 and 70 K, and those of Flower (2001) for comparison. We note that especially at 10 K, rates can vary up to 50%. These differences reflect the influence of three independent parameters: (i) the high accuracy of the new *ab initio* potential energy calculations, (ii) the use of a well converged expansion of the PES over the angular basis functions and (iii) the careful description of resonances. It is however not clear how to discriminate among the three effects. At 70 K (and beyond), our rates and those of Flower (2001) agree within typically 10–20 %, as anticipated from the convergence of the cross sections at high energy. We therefore conclude that the differences between our results and those of Flower (2001) are astrophysically relevant for temperatures below 70 K. Above this value, the inaccuracies of the JS98 PES have only a minor influence on the rotational rates and the results of Flower (2001) and Mengel et al. (2001) are reliable.

The para-H₂ rates presented in the 30 K panel in Table 1 illustrate the respective contribution of the surface and of the subsequent angular expansion and collisional treatment. Data in Cols. 1 and 2 are based upon the same JS98 surface and the differences are ascribable to the better convergence of the angular expansion and to the finer description of the resonances. Conversely, data in Cols. 2 and 3 are based upon the same angular expansion and collisional treatment, and the differences only reflect the improvement in the surface. Depending on initial and final rotation states, various situations may occur. In some cases there is a compensation of errors for the surface (as for 2–1, 3–0, 3–2), or for the expansion and collisional treatment (as for 5–0). Collisional and surface errors may also partially cancel out, as for the 1–0 rate, or add up as for the 2–0 rate. While the detailed behaviour seems complex and irregular, in average the errors introduced by the older JS98 surface are of the same order of magnitude as the errors introduced by the limited angular expansion and energy mesh in the older work by Flower (2001).

It is interesting to note that for collisions with para-H₂, inelastic rates with $\Delta j_1 = 1$ are larger than those with $\Delta j_1 = 2$ while the reverse applies for ortho-H₂. The propensity to favor even Δj_1 over odd Δj_1 has been explained semiclassically by McCurdy & Miller (1977) in terms of an interference effect related to the even anisotropy of the PES. The reverse propensity can also occur if the odd anisotropy is sufficiently large, as observed experimentally in the case of CO–He (Carty et al. 2004). Here, the propensity depends on the quantum state of the projectile because in the para case ($j_2 = 0$), some terms of the PES expansion (those associated with the quadrupole of H₂) vanish identically. Therefore, the even anisotropy of the PES is larger with ortho-H₂ than with para-H₂ and $\Delta j_1 = 2$ are favored. Note, however, that these propensity rules depend on j_1 , Δj_1 and the temperature. Another interesting point is that the differences with the results of Flower (2001) are generally smaller with ortho-H₂ than with para-H₂. This again reflects the different anisotropies of the PES for para and ortho-H₂: in the ortho case, cross sections are larger and scattering

Table 1. Rotational deexcitation rates of CO in collision with para-H₂ ($j_2 = 0$) at three temperatures. I and F are the CO initial and final rotation states, respectively. All rates are given in units of 10^{-10} cm³/s. Third column recalls the rates of Flower (2001), obtained with the unscaled JS98 surface. Fourth column presents our rates obtained with the JS05 surface. In the 30 K panel, the rates obtained with our expansion of the JS98 surface are also presented.

I	F	Flower	This work
Temp.: 10 K			
1	0	0.281	0.332
2	0	0.229	0.305
3	0	0.064	0.052
4	0	0.020	0.031
5	0	0.007	0.010
2	1	0.697	0.722
3	1	0.412	0.502
4	1	0.114	0.096
5	1	0.042	0.062
3	2	0.816	0.794
4	2	0.526	0.620
5	2	0.153	0.125
4	3	0.888	0.822
5	3	0.656	0.759
5	4	0.925	0.662
I	F	Flower	This work
Temp.: 70 K			
1	0	0.336	0.344
2	0	0.300	0.320
3	0	0.098	0.083
4	0	0.035	0.044
5	0	0.020	0.024
2	1	0.636	0.602
3	1	0.486	0.509
4	1	0.177	0.161
5	1	0.061	0.080
3	2	0.681	0.659
4	2	0.567	0.591
5	2	0.221	0.205
4	3	0.678	0.689
5	3	0.631	0.654
5	4	0.748	0.705

I	F	Flower	This work JS98	This work JS05
Temp.: 30 K				
1	0	0.300	0.288	0.327
2	0	0.269	0.297	0.315
2	1	0.661	0.613	0.612
3	0	0.072	0.059	0.060
3	1	0.456	0.492	0.509
3	2	0.695	0.677	0.670
4	0	0.026	0.029	0.037
4	1	0.130	0.110	0.118
4	2	0.555	0.604	0.612
4	3	0.747	0.716	0.712
5	0	0.010	0.010	0.014
5	1	0.047	0.054	0.068
5	2	0.175	0.149	0.160
5	3	0.648	0.712	0.705
5	4	0.816	0.740	0.713

Table 2. Rotational deexcitation rates of CO in collision with ortho-H₂ ($j_2 = 1$). The conventions are the same as for the para case.

I	F	Flower	This work
Temp.: 10 K			
1	0	0.388	0.379
2	0	0.596	0.559
3	0	0.105	0.071
4	0	0.083	0.061
5	0	0.015	0.016
2	1	0.730	0.712
3	1	0.842	0.831
4	1	0.159	0.124
5	1	0.124	0.105
3	2	0.801	0.748
4	2	0.862	0.894
5	2	0.188	0.150
4	3	0.827	0.786
5	3	0.896	0.972
5	4	0.871	0.695
I	F	Flower	This work
Temp.: 70 K			
1	0	0.402	0.350
2	0	0.629	0.468
3	0	0.114	0.090
4	0	0.079	0.063
5	0	0.027	0.028
2	1	0.684	0.620
3	1	0.858	0.728
4	1	0.199	0.174
5	1	0.124	0.111
3	2	0.732	0.686
4	2	0.871	0.808
5	2	0.236	0.216
4	3	0.757	0.711
5	3	0.880	0.844
5	4	0.779	0.719

calculations are less sensitive to small changes in the PES. Similar effects have also been observed recently in the case of H₂O–H₂ (Dubernet et al. 2005).

It is also of some interest to compare the present results with the CO–He rates obtained by Cecchi-Pestellini et al. (2002). It is generally assumed that rates with para-H₂ ($j_2 = 0$) should be about 50% larger than He rates owing to the smaller collisional reduced mass and the larger size of H₂. We have checked that the present H₂ ($j_2 = 0$) rates are in fact within a factor of 1–3 of the He rates. Thus, as already shown by Phillips et al. (1996) in the case of H₂O, rates for excitation by H₂ are not adequately represented by scaled rates for excitation by He.

Finally, for use in astrophysical modelling, the temperature dependence of the above transition rates $k(T)$ have been fitted by the analytic form used by Balakrishnan et al. (1999):

$$\log_{10} k(T) = \sum_{n=0}^4 a_n x^n, \quad (3)$$

where the x factor was changed from $T^{-1/3}$ to $T^{-1/6}$ to achieve a better fitting precision. The quadratic error on this fit is lower than 0.1% for all transitions. The coefficients of this fit are provided as online material. For those who plan to use them, we emphasize that these fits are only valid in the temperature range $5 \leq T \leq 70$ K. Finally, excitation rates are not given in this paper, but can be obtained by application of the detailed balance.

4. Conclusion

Cross sections for the rotational (de)excitation of CO by ground state para- and ortho-H₂ have been computed using quantum scattering calculations for collision energies in the range 1–520 cm⁻¹. A new, highly accurate, CO–H₂ potential energy surface has been employed and it has been shown to strongly influence the resonance structure of the cross sections in the very low collision energy regime ($E_{\text{coll}} \lesssim 60$ cm⁻¹). Conversely, at higher energies, the effect of the new potential was found to be only minor. As a result, the present rate constants are found to differ significantly from those of Flower (2001), obtained on a previous and less accurate potential, only for temperatures lower than 70 K. Transitions among all levels up to $j_1 = 5$ only were computed as higher states are generally not populated at the low temperatures investigated here.

This work illustrates the relationship between the accuracy of the potential energy surface and the accuracy of the corresponding inelastic cross sections for a simple system of astrophysical relevance. Even at low temperatures, moderate inaccuracies in the surface (in the 10–20% range) result in semi-quantitative inelastic rates with typical errors in the 20–50% range with no dramatic amplification of errors. However, this optimistic conclusion presents also a harder counterpart, as we show that in order to obtain accurate inelastic rates one has to satisfy all three conditions, i.e., use an accurate surface, a properly converged angular expansion, and a detailed description of the cross-section resonances. Consequently, the improvement of the accuracy of inelastic rates, especially at higher temperatures when the number of channels is large, represents a considerable computational effort. In this respect, the work by Flower (2001) represented an excellent compromise to achieve a typical 20% accuracy below 100 K.

This work extends the initial objectives of the “Molecular Universe” European FP6 network (2005–2008) and participates to the current international efforts to improve the description of the underlying microscopic processes in preparation of the next generation of molecular observatories.

Acknowledgements. CCSD(T)-R12 calculations were performed on the IDRIS and CINES French national computing centers (projects no. 051141 and x2005 04 20820). MOLSCAT calculations were performed on an experimental cluster using a subset of the computer grid tools (under project Cigri of the “Action Incitative GRID”) with the valuable help from F. Roch and N. Capit. This research was supported by the CNRS national program “Physique et Chimie du Milieu Interstellaire” and the “Centre National d’Études Spatiales”. MW was supported by the Ministère de l’Enseignement Supérieur et de la Recherche. K.S. acknowledges the NSF CHE-0239611 grant.

372

M. Wernli et al.: Improved low-temperature CO–H₂ rotational rate constants

References

- Alexander, M. H., & Manolopoulos, D. E. 1987, *J. Chem. Phys.*, 86, 2044
- Antonova, S., Tsakotellis, A. P., Lin, A., & McBane, G. C. 2000, *J. Chem. Phys.*, 112, 554
- Balakrishnan, N., Forrey, R. C., & Dalgarno, A. 1999, *ApJ*, 514, 520
- Balakrishnan, N., Yan, M., & Dalgarno, A. 2002, *ApJ*, 568, 443
- Carty, D., Goddard, A., Sims, I. R., & Smith, I. W. M. 2004, *J. Chem. Phys.*, 121, 4671
- Cecchi-Pestellini, C., Bodo, E., Balakrishnan, N., & Dalgarno, A. 2002, *ApJ*, 571, 1015
- Cernicharo, J., Barlow, M. J., Gonzalez-Alfonso, E., et al. 1996, *A&A*, 315, L201
- Dubernet, M. L., et al. 2005, in preparation
- Faure, A., Valiron, P., Wernli, M., et al. 2005, *J. Chem. Phys.*, 122, 221102
- Flower, D. R. 2001, *J. Phys. B: At. Opt. Mol. Phys.*, 34, 2731
- Gottfried, J., & McBane, J. C. 2001, *J. Chem. Phys.*, 112, 4417
- Green, S. 1975, *J. Chem. Phys.*, 62, 2271
- Halkier, A., Klopper, W., Helgaker, T., Jørgensen, P., & Taylor, P. R. 1999, *J. Chem. Phys.*, 111, 9157
- Hutson, J. M., & Green, S. 1994, MOLSCAT computer code, version 14 (1994) (distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the Engineering and Physical Sciences Research Council UK)
- Jankowski, P., & Szalewicz, K. 1998, *J. Chem. Phys.*, 108, 3554
- Jankowski, P., & Szalewicz, K. 2005, *J. Chem. Phys.*, 123, 104301
- Kedzuch, S., Noga, J., & Valiron, P. 2005, *Mol. Phys.*, 103, 999
- McCurdy, C. W., & Miller, W. H. 1977, *J. Chem. Phys.*, 67, 463
- McGuire, P., & Kouri, D. J. 1974, *J. Chem. Phys.*, 60, 2488
- McKellar, A. R. W. 1998, *J. Chem. Phys.*, 108, 1811
- Mengel, M., de Lucia, F. C., & Herbst, E. 2001, *Canadian J. Phys.*, 79, 589
- Müller, H., & Kutzelnigg, W. 2000, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 2061
- Noga, J., & Kutzelnigg, W. 1994, *J. Chem. Phys.*, 101, 7738
- Noga, J., & Valiron, P. 2002, in *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, ed. J. Leszczynski (Singapore: World Scientific), 7, 131
- Noga, J., & Valiron, P. 2003, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 68, 340
- Phillips, T. R., Maluendes, S., & Green, S. 1996, *ApJS*, 107, 467
- Rist, C., Faure, A., & Valiron, P. 2005, in preparation
- Schinke, R., Engel, V., Buck, U., Meyer, H., & Dierksen, G. H. F. 1985, *ApJ*, 299, 939
- Sims, I. R. 2005, private communication
- Walter, F., Bertoldi, F., Carilli, C., et al. 2003, *Nature*, 424, 406
- Williams, H. L., Mas, E. M., Szalewicz, K., & Jeziorski, B. 1995, *J. Chem. Phys.*, 103, 7374
- Wilson, R. W., Jefferts, K. B., & Penzias, A. A. 1970, *ApJ*, 161, L43

M. Wernli et al.: Improved low-temperature CO-H_2 rotational rate constants, *Online Material p 1*

Online Material

M. Wernli et al.: Improved low-temperature CO–H₂ rotational rate constants, *Online Material p 2*

Table A1. Fitting coefficients of CO-para-H₂ rates, following formula 3. I and F are the initial and final rotation states, respectively. The rates thus obtained are in cm³ s⁻¹.

I	F	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
1	0	-10.413	4.162	-20.599	32.563	-16.889
2	0	-9.202	-7.997	18.452	-18.717	6.910
2	1	-0.379	-59.429	131.662	-127.161	45.605
3	0	-3.319	-35.329	53.745	-29.641	2.471
3	1	-7.042	-20.755	48.788	-49.875	18.607
3	2	-1.976	-48.986	107.139	-102.134	36.288
4	0	-8.004	-16.164	28.359	-21.986	6.026
4	1	1.979	-69.801	140.821	-125.047	40.556
4	2	-5.102	-34.014	82.717	-87.211	33.665
4	3	-1.891	-49.861	109.419	-103.434	35.726
5	0	7.564	-106.151	220.187	-205.770	72.462
5	1	-5.209	-32.541	67.718	-63.996	23.105
5	2	4.736	-91.653	203.779	-201.295	73.681
5	3	-5.607	-31.380	78.077	-83.702	32.930
5	4	-0.510	-60.401	137.793	-134.344	46.449

Table A2. Fitting coefficients of CO-ortho-H₂ rates, following formula 3. I and F are the initial and final rotation states, respectively. The rates thus obtained are in cm³ s⁻¹.

I	F	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
1	0	-7.351	-11.062	5.033	16.394	-14.176
2	0	0.331	-68.556	162.123	-167.243	63.863
2	1	4.370	-90.464	207.213	-207.995	77.557
3	0	4.128	-88.472	191.123	-181.945	64.170
3	1	-1.466	-57.252	138.316	-144.752	55.539
3	2	-0.194	-61.716	141.443	-142.699	53.788
4	0	-6.118	-31.232	70.967	-70.685	25.956
4	1	5.330	-96.359	215.047	-212.299	77.662
4	2	-2.940	-49.481	124.615	-135.311	53.609
4	3	-1.454	-53.713	122.102	-121.151	44.472
5	0	5.241	-96.162	206.655	-199.255	72.234
5	1	-6.365	-27.561	61.697	-61.299	22.802
5	2	6.689	-107.753	249.875	-256.409	97.478
5	3	-3.812	-45.669	119.845	-134.502	54.860
5	4	1.082	-71.954	169.486	-173.174	64.402

E.5 Proceeding (à referee) de Pacifichem 2005

Proceeding de Pacifichem, soumis

“Recent advances in calculating molecular collision rates”

L. Wiesenfeld, A. Faure, M. Wernli, P. Valiron, F. Daniel, M.-L. Dubernet, A. Grosjean, J. Tennyson

E.5.1 Résumé et références

Cet article est de nature plus générale que les quatre autres. C’est une sorte d’état de l’art du calcul des taux de collision. C’est pratiquement tout le sujet de cette thèse qui est abordé. Peu de détails des résultats sont donnés. Pour HC_3N , les résultats de taux quantiques et classiques sont donnés en détail dans la section 4.5.2.

Recent Advances in Calculating Molecular Collision Rates

L. Wiesenfeld, A. Faure, M. Wernli and P. Valiron

Laboratoire d'Astrophysique de l'Observatoire de Grenoble, Université Joseph-Fourier,
BP 53X, F-38041 Grenoble Cédex, France

F. Daniel, M.L. Dubernet and A. Grosjean

Observatoire de Paris-Meudon, LERMA UMR CNRS 8112, 5, Place Jules Janssen, F-92195 Meudon Cedex, France

J. Tennyson

Department of Physics and Astronomy, University College London, London WC1E 6BT, UK

Abstract. Interstellar clouds are mainly composed of hydrogen molecules whose molecular spectra are difficult to record. Major other components are polar molecules, whose rotational and ro-vibrational spectra are readily observed. Inelastic collisions of molecules with H_2 and electrons are important processes to understand the formation and intensities of molecular spectral lines. We have calculated the interaction energy and various inelastic cross-sections and rates, for two important constituents of the interstellar media, H_2O and HC_3N .

Keywords: Interstellar medium, inelastic collision, rotational excitation, vibrational excitation, water, cyanoacetylene, R-matrix theory.

PACS: 98.38.Bn, 98.38.Dq, 34.50.Ez, 34.20.Mq.

INTRODUCTION

A notable fraction of the ordinary matter mass of the galaxy is contained in various kinds of gaseous or granular interstellar matter (ISM). Interstellar matter form vast clouds that fall into different categories, but share some features: low to extremely low densities, from 10^3 part/cm³ to 10^{10} part/cm³, low temperatures ($10\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$). Overall, ISM comprises molecular and atomic gases, some ionized matter and grains of various compositions, which are covered with ices at low temperatures. Still, its dominant component is hydrogen (in the form mainly of H_2 , except where strong UV radiation is important). Among all tools that astrophysics has to probe interstellar matter, molecular rotational spectroscopy is particularly valuable. Spectral lines of polar molecules are readily observed in the cm to sub-mm bands, corresponding mainly to various kinds of rotational or ro-vibrational transitions of polar molecules. A general and up-to-date introduction to ISM and its spectral properties may be found in [1].

In order to understand the spectra that we observe, two kinds of questions must be answered:

- i. Why is the species that I record observed in the particular object I am interested in ?
- ii. What is the line profile, including absorption/emission and intensity, of the various spectral transitions that I may record?

Answering question (i.) is a matter of astrochemistry. Models of chemistry depend on the one hand on the kinetics and thermodynamics of the hundreds of chemical reactions that proceed simultaneously in a typical ISM cloud and on the other hand on the physical conditions of the ISM under study. A recent review is [2].

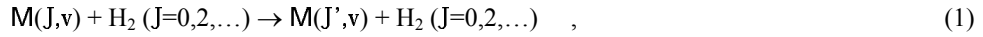
Answering question (ii.) requires the knowledge of two different pieces of information. On the macroscopic side, one has to know how the photon emitted by the source –either the background source or the molecule itself– is transmitted through the ISM in order to reach the antenna. In order to answer this question, we need a model of radiative transfer. Many such models exist, relying on various approximations., from the simplest ones, where the state of the gas is supposed to be in a steady state, homogeneous and optically thin (see [3] for an application) to the most sophisticated, allowing for even superradiance (maser) effects, see [4]. The other part of the question is microscopic: What is the excitation/deexcitation scheme of the molecule; is it excited via collisions with hydrogen molecules, electrons or photons?

We present in this short paper an overview of some recent work we have undertaken in order to answer the very last question. The next section presents a general theoretical scheme that allows for the calculation of inelastic cross-sections and rates. Afterwards, we discuss two cases that we studied in detail in our group, followed by some conclusions.

MOLECULAR COLLISIONS

Critical densities.

As alluded to in the previous section, the different rotational levels $|J\rangle$ of a molecule M may be populated by inelastic collisions with other molecules. Since H_2 is by far the most probable collision partner, molecule M undergoes in effect two types of collisions at low temperatures, either with para- H_2 :



or else with ortho- H_2 , where H_2 remains in $J=1, 3, \dots$. In order to know the populations $M(J,v)$, we need to calculate either cross sections $\sigma_{JJ'}(E)$ (E being the collisional energy) or the collision rate at temperature T , being defined as

$$k_{JJ'}(T) = \left(\frac{8}{\pi \mu (kT)^3} \right)^{3/2} \int \sigma_{JJ'}(E) E \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE \quad . \quad (2)$$

The knowledge of the excitation rates $k_{JJ'}(T)$ allows one to define a critical density n_J^{crit} , for the level J . It is defined as the density of collisional partner, $n(H_2)$, at which collisions are as important as spontaneous emission [5]. The critical density may be defined as:

$$n_J^{\text{crit}} = \frac{\sum_{J'} A_{JJ'}}{\sum_{J'} k_{JJ'}} \quad , \quad (3)$$

where the sum is over all reachable states. It is often considered that for $n(H_2) \gg n_J^{\text{crit}}$, for all J levels considered, molecule M is at the so-called Local Thermodynamical Equilibrium, its rotational temperature being that of H_2 . At lower densities, as mentioned earlier, more or less elaborate models must be used in conjunction with the values of $k_{JJ'}(T)$. A good knowledge of $k_{JJ'}(T)$ is thus a necessary prerequisite for the precise determination of the physical conditions of the ISM.

The calculation of $\sigma_{JJ'}(E)$ goes into two parts, namely a potential part and a dynamical part. The first part of the calculation amounts to determine the Potential Energy Surface (PES) between molecule M and H_2 . Since molecule M does not react with hydrogen nor does any hydrogen exchange occur in our systems, the interaction $M-H_2$ is a typical van der Waals complex, where the interaction energy is very weak. In all cases that have been calculated –see [6][7] for representative examples– binding energies are of the order of a few hundreds of wave-numbers (cm^{-1}). It is thus necessary to calculate the interaction between the two molecules with great care, all the more that each individual total molecular energy amounts to several tens of eV.

Quantum chemistry calculations

In order to calculate the intermolecular PES, the first step is somewhat similar to the first step of an ordinary intramolecular PES calculation. One must first define the geometry of the two molecules, as well as the position of one molecule with respect to the other. Molecule H_2 is defined by the unique intermolecular length r_{HH} .

The geometry of molecule **M** is defined by the $3N-6$ internal coordinates r_M (N being the number of atoms)*. The position and orientation of molecule **M** and hydrogen molecule is then set with a vector **R** that relates the centers of mass of **M** and H_2 and by orienting **M** and H_2 in one of the body-fixed frames or in the laboratory frame [8]. Summing up all possibilities, there are at most 4 angles (two to orient the internuclear vector with respect to molecule **M**, two to orient the linear molecule H_2 with respect to the internuclear vector†) plus the three overall Euler angles to be defined. The intermolecular coordinates are usually denoted by R, Ω , where Ω denotes collectively the angles. One defines thus a series of sets $\{r_{HH}, r_M, r, \Omega\}$ and for each we solve the electronic Schrödinger equation by means of the methods of quantum chemistry, in order to find the various energies defined as:

$$E_{int} = E_{tot} - E_A - E_{H_2} - E_{BSSE} . \quad (3)$$

E_{BSSE} is the Basis Superposition Error, arising from the fact that the quantum chemical basis space is not the same when calculating E_M , E_{H_2} and E_{tot} . It can be accounted for by counterpoise (CP) corrections [41]. If r_M and r_{HH} are taken either at their equilibrium values r_M^e and r_{HH}^e , or else at their mean values‡, r_M^0 and r_{HH}^0 , the calculations simplifies greatly, since the number of points at which to calculate (3) is reduced; by means of a rigid-body approximation.

It is essential to account correctly for the electron correlation energy. Even if these correlations are always important to take into account, they are particularly important for van der Waals type of complexes. We employed a hierarchy of calculations, each more exact but with less points in the grid of $\{r, \Omega\}$. The largest set of energies E_1 is calculated in a CCSD(T) formalism with a suitable basis of atomic orbitals. It is fitted against a functional form particularly suitable for the subsequent scattering calculation. The following sets, E_k , either with a larger basis set or incorporating explicitly correlated wavefunctions of the R12 type [19], are fitted as corrections to the main set: Estimations of the resulting accuracy are given in [11].

Dynamics

From the knowledge of the PES, we are able to undertake the second part of the program, namely a collision calculation. For quantum dynamics it is customary to solve the close-coupling equations. This is usually performed with help of an existing code. Our choice went to the MOLSCAT code; see all technical details in [12][13]. The limitations on most quantum calculations come from the size of the matrices to be multiplied or inverted. While purely quantum calculations are feasible for rigid-body water and for rigid-body cyanoacetylene, up to $J \sim 15$, they become impractical or downright unfeasible if vibrations are included or if the number of channels to be included becomes too large. There exist various quantum approximations to the full close-coupling calculation, that neglect various coupling terms, thereby reducing the sizes of the matrices to be dealt with. These are the so-called Infinite Order Sudden approximation (IOS) and Coupled States approximation. Their validity for the problem and energy at hand must each time be carefully validated; IOS calculations are particularly suitable if the energy differences between the various channels is tiny with respect to the collision energy. That's why it has been used for collisions dealing with hyperfine levels. An alternate and very useful route is to use quasi-classical trajectories (QCT), with initial conditions that fulfill quantization conditions and a final analysis with help of a binning method [10][14]. This route is particularly suited for high energy collisions, where a quantum formalism leads to expensive calculations while the system may approach classical limits, despite some limitations in the treatment of quantum symmetries.

Electron – Molecule Collisions

Despite low electron fraction in the ISM (about 10^{-4} in diffuse clouds and much smaller in dense clouds), electron collisions are very efficient in rotationally exciting molecules. This is because rate coefficients for electron-impact excitation are typically 4-5 orders of magnitude greater than the corresponding rates for neutral excitations. Among different theoretical techniques for treating electron-molecule collisions, the molecular R-matrix method is

* $3N-5$ internal coordinates for linear molecules.

† There would be 5 intermolecular angles if the second molecule would be non-linear, two angles for the internuclear vector and three Euler angles to orient the second molecule with respect to the first one.

‡ The mean value is taken as $r^0 = \langle \psi | \hat{r} | \psi \rangle$, where $|\psi\rangle$ is the (ro-)vibrational wave-function of interest in the problem, usually but not necessarily the ground-state wave-function.

one of the most successful (see, e.g. [29], and references therein). The basic idea of the R-matrix method is the division of coordinate space into two regions, an inner region bounded by a sphere and an outer region. The inner region is designed to enclose the entire N-electron target wave-function. The outer region is so chosen that for scattering problems it is only necessary to consider some simplified long-range, multipolar, interaction. The R-matrix is the mathematical tool designed to communicate the necessary information between the two regions. Electron-correlation effects are included in the target wavefunctions via configuration interaction expansions. R-matrix calculations have shown that simple long-range approximations (e.g. Coulomb-Born) are not reliable for computing rate coefficients and that rotational transitions with $\Delta J > 1$, which are neglected in a pure dipolar approximation, do have significant cross sections. These calculations have been also demonstrated to give an accuracy rivaling, and sometimes exceeding [37] experiment. Present results for astronomical applications include H_2^+ , HeH^+ , CH^+ , CO^+ , NO^+ , HCO^+ , H_3^+ , H_3O^+ and isotopologs of water.

TWO CASE STUDIES

The main incentives for our work are the two large new observatories that will come soon into operation, namely the Herschel Space Observatory (HSO), and the large interferometer ALMA, both working in the sub-mm region. In order to prepare the interpretation of the molecular lines to be observed by HSO and ALMA, a series of molecules have been selected, whose collision rates have to be computed. Among those, two are of particular interest, namely water as H_2O or its isotopologs [15], and HC_3N , the first member of the cyanopolynes family [16].

Water, H_2O

Water - Hydrogen Collisions

Water is one of the main components of ISM, often the third in abundance, after H_2 and CO. Even if difficult to observe from the ground based observatories, it has been abundantly seen by the ISO satellite and should be prominent in HSO spectra. It should be seen mainly in its vibrational ground state but also in the vibrationally excited states, mainly in the first excited bending mode $v_b = 1$.

Several calculations have appeared in the literature, which deal with the $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ system, either dealing only with the van der Waals complex or else with the rotational inelastic collision [10][12][17][18]. We wish to assess the previous surfaces by monitoring the accuracy as tightly as possible. Our aim is for a precision of the order of a few wave-numbers, even reaching 1 cm^{-1} in the region of the van der Waals complex. It is also important to include all degrees of freedom, on the one hand to be able to calculate ro-vibrational excitation, on the other hand to deal with the r^e / r^0 controversy : If we are to calculate rigid-body collisions, what is the geometry of the collisional partners to be chosen? In order to tackle those problems, we have calculated the full nine-dimensional PES of the $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ system, on the basis of a high accuracy monomer wavefunctions. It takes into account all degrees of freedom of the $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ system, in the Born-Oppenheimer approximation. . The PES combines conventional CP-corrected CCSD(T) calculations and R12 calibration with large basis sets. Technical details are given in [10]. One of the main results of our set of calculations is the equilibrium energy of the $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ van der Waals complex. Evolution of that energy with time and calculation precision is given in figure 1.

Rotational excitations were calculated with help of the close-coupling formalism of the MOLSCAT program, with parameters taken from [12]. Special care was taken to take fully into account all the resonances that occur at energies close to the potential well depth. A detailed account will be found in [20].

There are two other incentives for recalculating the $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ collision. One is to test the influence on the excitation rates stemming from the precision of the calculated PES, the other, the passage from equilibrium structure (r^e) to mean structure (r^0). The comparison between our present, high-precision rate calculation and the previous one by S. Green and co-workers [17] is given in Table 1, for the lowest water transitions. It must be noted that the difference rarely exceeds a factor of 2. This has two consequences. Firstly, in order to calculate rough orders of magnitudes, neglecting for example all possible maser effects, a not too sophisticated PES might be sufficient, provided that it is calculated at the mean geometry. Secondly, if high-precision rates are looked after, it is essential to have a PES with a precision of the order of a few wave-numbers, and to extend the PES precise calculation into the long distance regime, especially so for very low energies. A detailed analysis of all these effects is underway.

TABLE 1. Effective deexcitation rates for H₂O, in cm³s⁻¹, with powers of ten in parenthesis. Rotational levels are labeled J_{K₋₁K₁}. In italics, the ratio present calculation / Phillips et al [17] is also given.

Initial State	Final State	Rate 20K, para-H2		Rate 20K, ortho-H2		Rate 100K, para-H2	
1 _{1,0}	1 _{0,1}	3.34 (-11)	2.85	2.85 (-10)	1.06	4.05 (-11)	1.66
2 _{1,2}	1 _{0,1}	3.38 (-11)	1.67	1.09 (-10)	1.12	3.74 (-11)	1.51
2 _{1,2}	1 _{1,0}	1.60 (-11)	0.95	1.10 (-10)	1.14	1.26 (-11)	0.83
2 _{2,1}	1 _{0,1}	3.23 (-12)	0.75	2.79 (-11)	1.30	4.59 (-12)	0.90
2 _{2,1}	1 _{0,1}	3.30 (-11)	1.59	6.66 (-11)	1.23	3.55 (-11)	1.51
2 _{2,1}	2 _{1,2}	1.87 (-11)	2.12	9.09 (-11)	1.11	1.89 (-11)	1.80

Since we are equipped with a full non-rigid body PES, we also undertook a calculation of the vibrationally inelastic cross-section $\sigma_{vv}(E)$ and of the corresponding rate $k_{vv}(T)$. Both the rate and the cross section are summed over all rotational states. The vibrational mode of H₂O with the lowest energy is the bending mode, at 1594.7 cm⁻¹. We simplified the dynamics to that of a rigid bender: all bond lengths set, HOH bond angle variable and overall translation/rotation [14]. Even with this simplification, the size of a fully quantum calculation is way too large to be feasible. We resorted to a canonical classical Monte-Carlo simulation, with a binning of the outgoing state into the various vibrational states, not distinguishing between the rotational states. A graph of the variation of $k_{vv}(T)$ with 500 K < T < 4000 K is given in figure 3. It indicates that the previous estimations greatly underestimate the importance of the $k_{vv}(T)$ and that the vibrational excitation is roughly two orders of magnitude smaller than the rotational excitation.

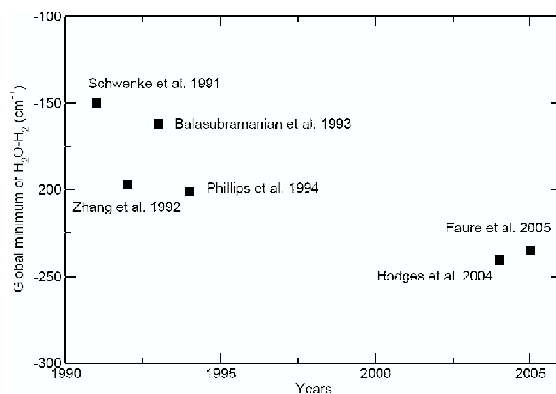


FIGURE 1 Evolution of the global minimum energy in the different calculation: Schwenke[21]; Zhang[18]; Balasubramanian[22]; Philips[17]; Hodges [23]; Faure [10].

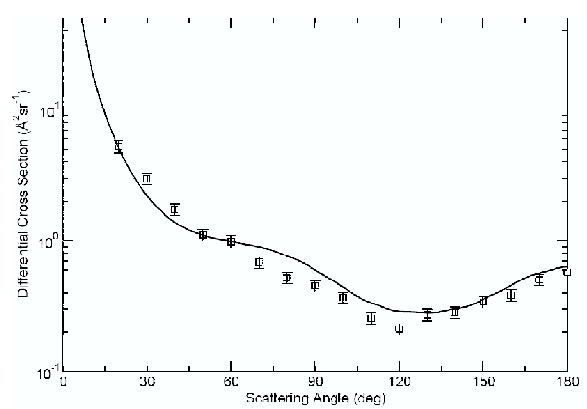


FIGURE 2 Computed and measured Differential Cross Section (DCS) of electron-water scattering, at 4eV. The DCS is summed over all final states (including elastic channel), solid line. Squares, experiment [40].

Water-Electron Collisions

In the last two decades, electron collisions with water have been studied extensively, both experimentally and theoretically (see the recent review by [39]). This is unsurprising as these collisions play a crucial role in a great variety of research fields other than astrophysics, such as atmospheric physics and radiation biology. Figure 2 compares our R-matrix results at 4 eV with the latest differential measurements of [40]. The agreement between theory and experiment is very good over the whole measured angular range. Full details on the scattering calculations can be found in [37]. An important finding is that dipole forbidden transitions do have appreciable rate coefficients which cannot be neglected in any detailed population model of water. Among possible applications of

these calculations, the excitation of cometary water by electrons is one of the most relevant. Rotational rates as well as critical densities for H_2O , HDO and D_2O can be found in [38]

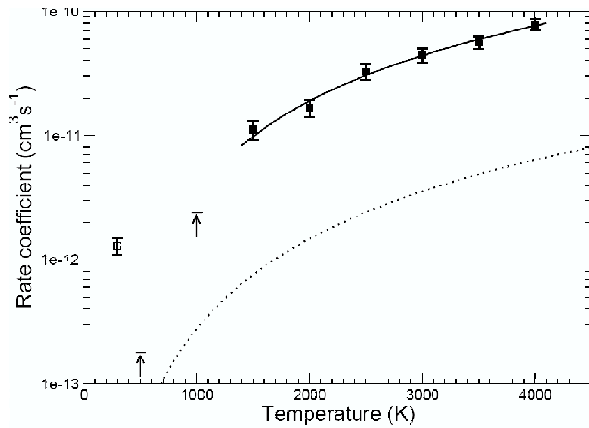


FIGURE 3. Rate coefficient for vibrational relaxation of H_2O ($v_2=1$) by H_2 . Full dots and arrows, Faure et al. [14]. Open dot, experimental, [24]. Dotted line, extrapolation of [25].

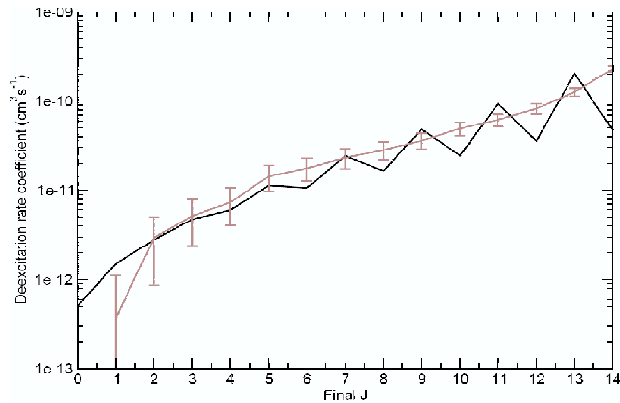


FIGURE 4. Rate coefficient for rotational deexcitation of HC_3N ($J_{\text{ini}}=15$, $T=100$ K) by para- H_2 . Black line, quantum close coupling calculations; gray line, QCT calculations [35].

Cyanoacetylene, HC_3N

Cyanoacetylene (HCCCN) is a fairly common molecule in ISM and it has been observed in a variety of environments. It is linear, implying a simple rotation spectrum and it has a large electric dipole $\mu \approx 3.724$ Debye, making it readily observable [30][31]. Only one calculation on the collisional processes undergone by HC_3N exists [32]. We have undertaken the calculation of the $\text{HC}_3\text{N} - \text{H}_2$ PES, with both molecules in their ground vibrational states and with mean bond lengths (r^0 structure). Again, the calculation is at the CCSD(T) level, with some points calculated at the R_{12} level in order to set the overall precision. For the collision with para- H_2 , quantum ($J \leq 15$) and quasi-classical ($J \geq 15$) calculations were performed. An example is given in figure 4. It displays two prominent features: First, the propensity rule favoring the $\Delta J = \pm 2, 4, \dots$ transitions. This propensity rule stems from the approximate symmetry of the HC_3N -para- H_2 PES, that resembles to a prolate ellipsoid at long and short distances. The influence of the HC_3N dipole on the PES is important only in the van der Waals complex region. Second, the QCT calculations reproduce well the mean values of the rates, but fail, as expected, to reproduce the above-mentioned propensity rule. It must be also noticed that the error bars represent the statistical error of the Monte-Carlo QCT calculations. As such, they grow as the total rate diminishes, as does the number of trajectories exhibiting the rare transitions.

Since the nitrogen atom N has a nuclear spin $I=1$, the rotational transitions exhibit a hyperfine structure, which is mainly observed for the $J = 1 \rightarrow 0$ transition [33][34]. We have also calculated some rates involving the different hyperfine levels (quantum number F). These rates are obtained by using the same quantum dynamics for the spatial dependence of the collisional cross-sections, but incorporating the relevant angular momentum recoupling schemes, see [26]. These hyperfine rates may be used to try to model the physical conditions in a gas where the various hyperfine transitions are not in LTE conditions. Some representative rates are presented in figure 5, for various

allowed transitions. Comparison of the upper and lower panels, right columns, shows that the $\Delta J = \Delta F$ transitions are favored. Detailed analysis of those hyperfine effects will be described elsewhere.

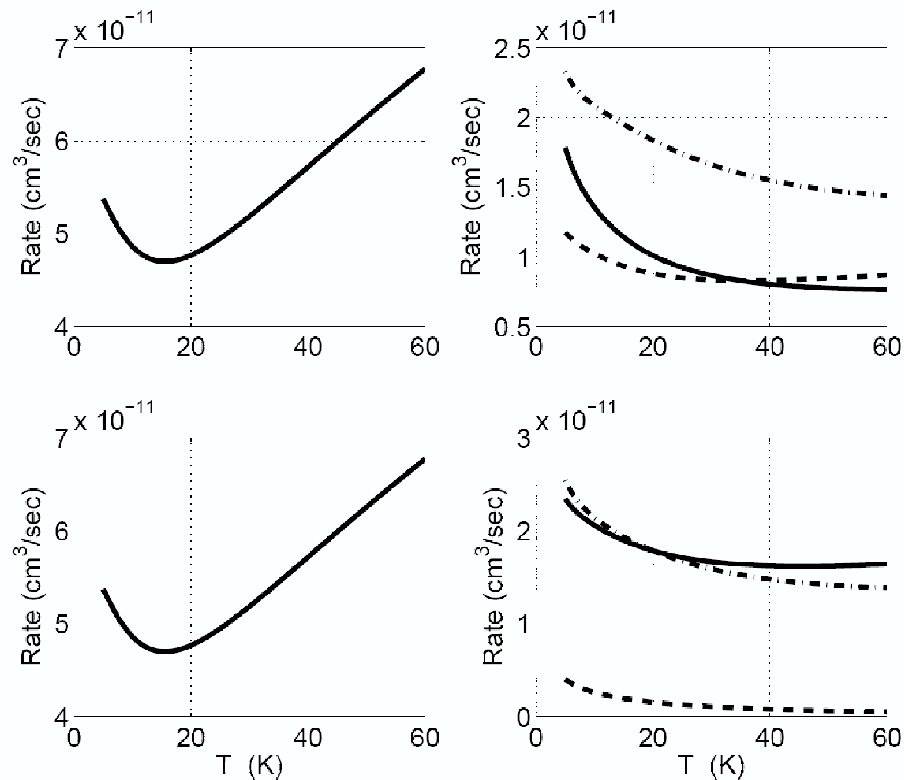


FIGURE 5. HC_3N – para- H_2 collisions. Hyperfine rates for some rotational deexcitations. Left column, $J_{\text{ini}}=2$, $F_{\text{ini}}=1$ (upper panel), 2 (lower panel); $J_{\text{final}}=0$. Right column, $J_{\text{ini}}=2$, $F_{\text{ini}}=1$ (upper panel), 2 (lower panel); $J_{\text{final}}=1$. Solid lines, $F_{\text{final}}=1$; Dashed line, $F_{\text{final}}=0$; dotted-dashed, $F_{\text{final}}=2$.

CONCLUSION

In this paper, we have presented two sets of state-of-the-art calculations, pertaining to some of the most important molecules in interstellar clouds, H_2O and HC_3N . For water, we have calculated inelastic collisions with hydrogen molecules. These calculations show that using a precise potential energy surface and a careful description of near threshold behavior yields very reliable values of cross-sections and rates. With a similar approach as the one followed here, very precise inelastic rates were obtained for the $\text{CO}-\text{H}_2$ collision [36].

For high collision energies, quantum description of the collision become very impractical and quasi-classical rates are a reasonable alternative, giving deexcitation rates both for vibrational processes and/or high rotational quantum numbers.

ACKNOWLEDGMENTS.

This research was supported by the CNRS national program “Physico-Chimie de la Matière Interstellaire” and the “Centre National d’Etudes Spatiales”. LW thanks the “Molecular Universe” European Union FP6 program for travel support. Calculations were performed on the IDRIS and CINES French national computing centers and on the resources of the CIMENT project with support of the “Action Concertée Incitative GRID” of the French Ministry of Research.

REFERENCES

1. A.G.G.M. Tielens, *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*, Cambridge University Press, Cambridge (UK) 2005.
2. E. Herbst, *J. Phys. Chem. A* **109**, 4017-4029 (2005).
3. T. Oka and E. Epp, *Astrophys. J.* **613** 349-354 (2004).
4. M. Elitzur *Astronomical Masers* Kluwer Academic Publisher, 1992.
5. P.F. Goldsmith, *Astrophys. J.* **176** 597-610 (1972).
6. F.N. Keutsch, N. Goldman, H.A. Harker, C. Leforestier, and R.J. Saykally, *Mol. Phys.* **101** 3477 (2003).
7. M. J. Weida and D.J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.*, **110** 156-167 (1999); P.E.S. Wormer and A. van der Avoird, *Chem. Rev.*, **100** 4109-4143 (2000).
8. T.R. Phillips, S. Maluendes, and S. Green, *J. Chem. Phys.* **102** 6024-6031 (1995).
9. K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon. *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989); R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison. *J. Chem. Phys.* **96**, 6769 (1992).
10. A. Faure, P. Valiron, M. Wernli, L. Wiesenfeld, C. Rist, J. Noga, and J. Tennyson, *J. Chem. Phys.* **122** 221102 (2005).
11. T.Rajamaki; J. Noga, P. Valiron, and L. Halonen, *Mol. Phys.* **102** 2259-2268 (2004); J. Noga, M. Kállay, and P. Valiron, *Molecular Physics*, in press (2006).
12. M.L. Dubernet and A. Grosjean, *Astronomy & Astrophysics* **390** 793-800 (2002); A. Grosjean, M.L. Dubernet, and C. Ceccarelli, *Astronomy & Astrophysics*, **408** 1197-1203 (2003).
13. J.M. Hutson and S. Green, MOLSCAT computer code, version 14 (UK: Collaborative Computational Project No. 6 of the Science and Engineering Research Council, 1994).
14. A. Faure, L. Wiesenfeld, M. Wernli, P. Valiron, *J. Chem. Phys.* **123** 104309 (2005).
15. K.M. Menten and K. Young, *Astrophys. J. Lett.* **450** L67 (1995).
16. K. Fukuzawa, Y. Osamura, and H.F. Schaefer, III, *Astrophys. J.* **505** 278-285 (1998).
17. T.R. Phillips, S. Maluendes, A.D. McLean, and S. Green, *J. Chem. Phys.* **101** 5824 (1994).
18. Q. Zhang, L. Chenyang, Y. Ma, F. Fish, M.M. Szczesniak, and V. Buch, *J. Chem. Phys.* **96** 6039 (1992).
19. J. Noga and W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, **101** 7738 (1994); S. Kedžuch, J. Noga, P. Valiron, *Mol. Phys.* **103** 999 (2005); J. Noga, W. Klopper, T. Helgaker, P. Valiron, 2003, DIRCCR12-OS, a direct CCSD(T)-R12 program, <http://www-laog.obs.ujf-grenoble.fr/~valiron/ccr12/>.
20. M.L. Dubernet et al. , in preparation.
21. D. Schwenke, S.P. Walch, and P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **94** 2986-2999 (1991).
22. V. Balasubramanian, G.G. Balint-Kurti, and J.H. van Lenthe, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89** 2239 (1993).
23. M.P. Hodges, R.J. Wheatley, G. Schenter, and A.H. Harvey, *J. Chem. Phys.* **120** 710-720 (2004).
24. P.F. Zittel and D.E. Masturzo, *J. Chem. Phys.* **95** 8005 (1991).
25. E. González-Alfonso et al., *Astronomy & Astrophysics* **386** 1074 (2002).
26. F. Daniel, M.L. Dubernet, M. Meuwly, *J. Chem. Phys.* **121** 2540-2549 (2004).
27. R.I. Kaiser, *Chem. Rev.*, **102** 139 (2002).
28. I.W.M. Smith, E. Herbst, Q. Chang, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **350** 323-330 (2004).
29. J.D. Gorfinkiel, A. Faure, S. Taioli, C. Piccarreta, G. Halmova, and J. Tennyson, *Eur. Phys. J. D* **35** 231-237 (2005).
30. M. Morris, B.E. Turner, P. Palmer, and B. Zuckerman, *Astrophys. J.* **205** 82-93 (1976).
31. J.K. Jørgensen, F.L. Schöier, and E.F. van Dishoeck, *Astron. & Astrophys.*, **416** 603-622 (2004).
32. S. Green and S. Chapman, *Astrophys. J., Suppl. Ser.*, **37** 169-194 (1978).
33. C.H. Townes and A.L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, Dover Publications, New York, 1975.
34. M.R. Hunt, J.B. Whiteoak, D.M. Cragg, C.L. White, and P.A. Jones, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **302** 1-8 (1999).
35. L. Wiesenfeld, M. Wernli, A. Faure, P. Valiron, in preparation.
36. M. Wernli, A. Faure, L. Wiesenfeld, P. Valiron, P. Jankowski and K. Szalewicz, *Astron. & Astrophys.* **446** 367-372 (2006).
37. A. Faure, J.D. Gorfinkiel, and J. Tennyson, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **37** 801-807 (2004).
38. A. Faure, J.D. Gorfinkiel, and J. Tennyson, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **347** 323-333 (2004).
39. Y. Itikawa and N. Mason, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34**, 1 (2005).
40. H. Cho, Y. S. Park, H. Tanaka, and S. J. Buckman, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37** 625-634 (2004).
41. H. B. Jansen, P. Ross, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 140 (1969); S.B. Boys, F. Bernardi, *Mol Phys* **19**, 553 (1970).

E.6 H_2O-H_2 , 3ème article, JCP 2006

Journal of Chemical Physics, accepté le 5.04.06

“Rotational excitation of water by hydrogen molecules : comparison of results from classical and quantum mechanics”

A. Faure, L. Wiesenfeld, M. Wernli, P. Valiron

E.6.1 Résumé et références

Cet article compare les taux classiques obtenus par la méthode exposée en 2.4.3 à ceux quantiques, en utilisant la surface de Philips *et al.* (136). Un résumé est donné dans la section 2.4.3.

Rotational excitation of water by hydrogen molecules: Comparison of results from classical and quantum mechanics

Alexandre Faure,^{a)} Laurent Wiesenfeld,^{b)} Michael Wernli,^{c)} and Pierre Valiron^{d)}

Laboratoire d'Astrophysique, UMR 5571 CNRS, Université Joseph-Fourier,
BP 53, 38041 Grenoble Cedex 09, France

(Received 13 March 2006; accepted 18 April 2006; published online 7 June 2006)

Quasiclassical trajectory calculations are carried out for rotational excitation of water by hydrogen molecules. State-to-state rate coefficients are determined at 100 K and are compared to available quantum results. A good agreement between classical and quantum rates is observed for downward transitions, with an average accuracy of classical results better than a factor of 2. It is thus found that the ambiguities described by Faure and Wiesenfeld [J. Chem. Phys. **121**, 6771 (2004)] can be solved in the particular case of waterlike asymmetric-top molecules. © 2006 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2204032]

I. INTRODUCTION

In a recent article, two of us¹ revisited the semiclassical quantization of the rigid asymmetric rotor in the context of quasiclassical inelastic collisions. This work was motivated by the astrophysical need for collisional rate coefficients for a variety of molecules over a wide range of temperatures (typically from 10 to 2000 K). The computational cost of quantum calculations indeed increases dramatically with the number of coupled channels, i.e., with the total energy, and the exact quantum approach is, in practice, limited to the low temperature regime (typically $T < 100$ K). By contrast, the computational time required for quasiclassical trajectory (QCT) calculations decreases as the collisional energy increases, and such calculations have been shown to accurately reproduce quantum results in the most favorable cases (see, e.g., Mandy and Pogrebnya² and references therein). The QCT approach is thus expected to provide a useful alternative in the computation of state-to-state rate coefficients at high temperatures.

As shown by Faure and Wiesenfeld,¹ however, the standard bin histogram method, which is routinely used in QCT calculations involving linear molecules, cannot be generalized to the case of an asymmetric rotor owing to ambiguities in the assignment of the final classical action. These ambiguities result from pairs of levels which are indistinguishable within the binning procedure at all the common levels of classical theory, i.e., quasiclassical, primitive semiclassical, and uniform semiclassical. As a result, for a given angular momentum J , one single level is unambiguously assigned, while the other $2J$ levels arise in pairs (see Figs. 2–5 in Ref. 1 and Table I). Thus, for an asymmetric prolate molecule in $J=1$, using the standard notation $J_{K_a K_c}$ (where K_a and K_c are

pseudoquantum numbers corresponding to projections of J along the axis of least and greatest moments of inertia, respectively), level 1_{01} is unambiguously assigned, while levels 1_{11} and 1_{10} are indistinguishable.¹⁴ We were therefore compelled to conclude that rotational transitions involving such pairs of levels are intrinsically not calculable from purely classical trajectories.

In this letter, we show, however, that in the particular case of waterlike molecules, that is, asymmetric rotors with (i) dipole along the axis of the intermediate moment of inertia and (ii) *ortho* and *para* modifications (nuclear spin isomers), the ambiguities can be solved by taking advantage of the quantum *ortho/para* collisional selection rule. It is indeed well known that spin modifications are associated with different rotational levels in the molecule and that the interconversion from *ortho* to *para* is highly forbidden, both radiatively and collisionally.³ The key point is that in the case of waterlike molecules, each pair of indistinguishable levels contains both an *ortho* and a *para* state. By applying the above *ortho/para* selection rule, the nuclear spin symmetry of the initial rotational state thus unambiguously determines the final rotational state, since both states must belong to the same spin symmetry. This procedure is, in fact, very similar to the one employed for linear molecules with spin modifications such as H_2 . In this latter case, the final rotational quantum number is indeed simply taken to be the nearest even (odd) integer of J when the initial state is of *para* (*ortho*) symmetry (see, e.g., Ref. 4). We again emphasize that for an asymmetric rotor, however, the ambiguities described by Faure and Wiesenfeld¹ can be solved only in the present particular case, whereas for other species such as H_2CO (with dipole along the axis of the least moment of inertia), ambiguities remain. To the best of our knowledge, the present results provide the first ever comparison between quasiclassical and quantum calculations for the rotational excitation of an asymmetric-top molecule.

II. CALCULATIONS

All calculations presented below were performed at a single temperature of 100 K with rigid molecules. The water

^{a)}Electronic mail: Alexandre.Faure@obs.ujf-grenoble.fr; <http://www-laog.obs.ujf-grenoble.fr/~afaure/>

^{b)}Electronic mail: Laurent.Wiesenfeld@ujf-grenoble.fr; <http://www-laog.obs.ujf-grenoble.fr/~wiesenfe/>

^{c)}Electronic mail: Michael.Wernli@obs.ujf-grenoble.fr

^{d)}Electronic mail: Pierre.Valiron@obs.ujf-grenoble.fr; <http://www-laog.obs.ujf-grenoble.fr/~valiron/>

TABLE I. Rotational levels, nuclear spin symmetry, energies (in cm^{-1}), and time average of K_a and K_c for the levels $J=0, 1, 2$ of *para* and *ortho* H_2O . $\langle K_a \rangle$ and $\langle K_c \rangle$ have been truncated to the nearest integers. QCT and QM denote, respectively, quasiclassical and exact (rigid-body) quantum mechanics energies. These latter were obtained from Townes and Schawlow (Ref. 13).

$J_{K_a K_c}$	Spin symmetry	QCT	QM	$\langle K_a \rangle$	$\langle K_c \rangle$
0 ₀₀	<i>para</i>	0.00	0.00	0	0
1 ₀₁	<i>ortho</i>	23.80	23.80	0	1
1 ₁₁	<i>para</i>	37.16	37.16	1	0
1 ₁₀	<i>ortho</i>	42.40	42.40	1	0
2 ₀₂	<i>para</i>	66.15	70.13	0	2
2 ₁₂	<i>ortho</i>	79.51	79.51	0	2
2 ₁₁	<i>para</i>	95.25	95.25	1	0
2 ₂₁	<i>ortho</i>	135.32	135.32	2	0
2 ₂₀	<i>para</i>	140.57	136.59	2	0

and hydrogen geometries were taken at their effective rotational values, that is, those corresponding to the spectroscopically determined rotational constants. For each molecule, the classical rotational angular momentum was taken as $[J(J+1)]^{1/2}$, where J is the rotational quantum (integer) number. For water, initial values of the classical angular momentum components were simply assigned to the pseudoquantum numbers K_a and K_c . This trivial initial selection was found to reproduce exact quantum eigenvalues within a few cm^{-1} (see Table I). In all calculations, the hydrogen molecule was taken initially in its $J=1$ (*ortho*) state. Batches of 10 000 trajectories were run using the procedure described in Faure *et al.*,⁵ except that (i) water was taken as rigid, (ii) the rigid-body $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ potential energy surface (PES) of Phillips *et al.*,⁶ for which quantum calculations are available,⁷ was employed (iii) rate coefficients were computed by a direct Monte Carlo sampling of the initial collisional energy (Maxwell-Boltzmann) distribution at 100 K, and (iv) the assignment of the final rotational state of H_2O was based on the quantum *ortholpara* collisional selection rule discussed in the previous section. This latter point is the most important here. The final analysis procedure was the following: a time averaging of the angular momentum components over several rotational periods (at the end of the trajectory) was performed and the resulting $\langle K_a \rangle$ and $\langle K_c \rangle$ (just like J) were truncated to the nearest integers. These averages are obviously not directly equal to the pseudoquantum numbers K_a and K_c , as shown in Table I, but by imposing the nuclear spin symmetry of the initial rotational state, the correspondence is unambiguous. It should be noted, however, that a small fraction (below 10%) of the trajectories were rejected owing to inconsistent final values (e.g., $J=2$, $\langle K_a \rangle=0$, and $\langle K_c \rangle=1$). For H_2 , a final state analysis was not required as rate coefficients must be summed over the final H_2 rotational levels (see below).

Some test calculations were also performed using the recent high-accuracy $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ PES of Faure *et al.*,⁸ on which quantum calculations are currently in progress.⁹ At the classical level, the two PES were found to give very similar rotational rates with maximum changes of about 20%, in agreement with the preliminary low temperature quantum calculations of Dubernet.⁹

The only available quantum calculations for the rotational excitation of H_2O by $\text{H}_2(J=1)$ at $T > 20$ K are those of Phillips *et al.*⁷ These authors calculated rates for the excitation of *para* and *ortho* H_2O out of the five lowest rotational levels at kinetic temperatures from 20 to 140 K. As QCT calculations for transitions in the upward (endoergic) direction are known to overestimate cross sections near thresholds (see, e.g., Mandy *et al.*,⁴), downward transitions are preferable here since rotational thresholds in H_2O can exceed 100 K. This threshold effect results from the fact that the rotational degrees of freedom of a molecule are classically active at energies below quantum thresholds. We have therefore selected the initial water levels as the highest initial levels included by Phillips *et al.*,⁷ that is, 2₂₀ for the *para* water and 3₀₃ for the *ortho* water, in order to make comparisons with the largest possible number of downward transitions. The quantum rates can be found in Tables II and V of Phillips *et al.*⁷ Their accuracy was estimated by these authors to be better than 20% for the assumed interaction potential. It should be noted that these rates are summed over the final H_2 rotational levels for astrophysical applications and therefore do not strictly obey a detailed balance. A detailed balance is, however, satisfied within the calculation error because transitions to the $J=3$ level of H_2 are negligible at low temperatures.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The results are presented in Fig. 1 where classical and quantum rate coefficients are plotted as a function of the rotational energy transferred in H_2O . We can first notice that both the magnitude and pattern of rates are in qualitative agreement. Secondly, the agreement is much better for downward transitions (i.e., negative transferred rotational energies) than for upward ones, as expected from the above considerations on threshold effects.¹⁵ In panel (b), classical and quantum deexcitation rates are even found to agree within error bars. The differences are, however, not uniform among transitions, as shown in panel (a) where larger discrepancies are observed. No systematic trends are evident, except that quasiclassical rate coefficients for downward transitions are always lower than quantum ones. This again reflects the threshold effect but is, in this case, related to the rotational degrees of freedom of H_2 . This competing effect also explains why the lowest upward transitions (2₂₀ → 3₁₃ and 3₀₃ → 3₁₂ with thresholds of 6.1 and 36.6 cm^{-1} , respectively) have classical rates lower than quantum ones. We also observe that, despite overestimation, quasiclassical rates for higher upward transitions follow closely the quantum patterns.

For all eight downward transitions presented in Fig. 1, the average ratio between quasiclassical and quantum rates is 0.72, with a minimum of 0.28 and a maximum of 0.91. Similar ratios were obtained for other initial levels, suggesting a systematic decrease of quantum rate coefficients for downward transitions by, typically, 30%. Such an agreement is very encouraging in view of the simple approach employed both to assign the final rotational levels and to account for the *ortholpara* selection rule. This indicates that the complex

214310-3 Rotational excitation of water by hydrogen

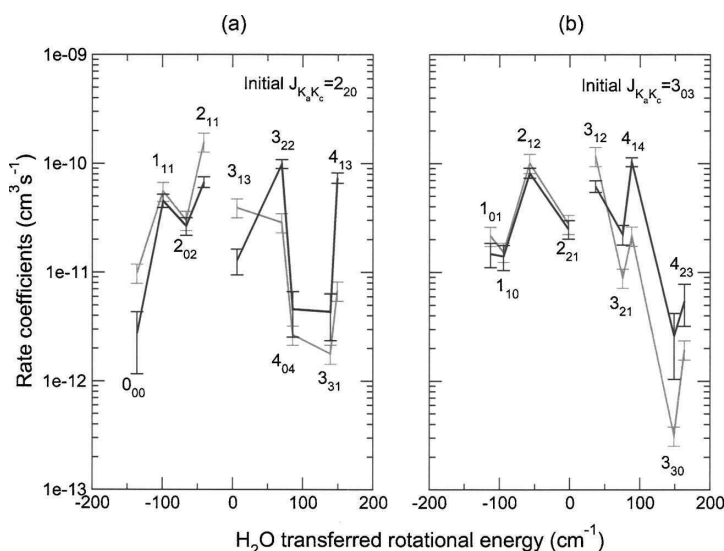
J. Chem. Phys. **124**, 214310 (2006)

FIG. 1. Rate coefficients, at 100 K, for the rotational excitation and deexcitation of *para* and *ortho* H_2O by *ortho* H_2 ($J=1$) as a function of the H_2O transferred rotational energy. The H_2O molecule is initially in its *para* 2_{20} (a) and *ortho* 3_{03} (b) rotational levels. The black line denotes the present QCT results, while the grey line gives the quantum results of Phillips *et al.* (1996). The elastic peaks at zero energy are not plotted for clarity. Error bars correspond to an accuracy of 20% for the quantum results (see text) and to two Monte Carlo standard deviations for the QCT results.

quantum collisional propensity rules, as observed in Fig. 1, are not incompatible with a pure classical description of the collision. Of course, larger differences would be observed for transitions with higher ΔJ (i.e., $\Delta J > 2$) since these correspond to processes of lower probabilities (with rate coefficients lower than $\sim 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), for which classical mechanics is known to be poor.^{2,8} Finally, we note that an even better agreement between classical and quantum results might be obtained by employing the Gaussian weighting procedure proposed by Bonnet and Rayez.^{10,12} Future works will address this issue, of particular interest when rovibrational channels are involved.¹⁶

In summary, the present work shows that the ambiguities described by Faure and Wiesenfeld¹ can be solved in the particular case of waterlike molecules. Let us recall that such molecules possess the dipole along the axis of intermediate moment (corresponding to “*b*-type” transitions) and *ortho/para* modifications. In the case of H_2O-H_2 , QCT state-to-state rate coefficients for downward rotational transitions ($\Delta J \leq 2$) were found to be in qualitative agreement with quantum results, with an average accuracy better than a factor of 2. For similar systems, classical mechanics might thus prove very useful at temperatures where quantum calculations are not feasible. Molecules with small rotational constants, that is, those for which the number of coupled channels is prohibitively large at modest collisional energies, are particularly suitable. Among possible interstellar species, cyclopropenylidene (cyclic- C_3H_2) is a very interesting candidate. Indeed, Green *et al.*¹¹ have performed quantum calculations for C_3H_2 colliding with He atoms by employing the infinite-order-sudden approximation (IOSA), which is the only practical quantum approximation at high temperatures. These authors also compared the IOSA with the more exact coupled state approximation at a single collisional energy of 40 cm^{-1} . It would be thus very interesting to perform QCT calculations for this system.

ACKNOWLEDGMENTS

All QCT calculations were performed on the CIMENT computer grid (project Cigri of the “Action Incitative GRID”) with the valuable help from F. Roch and N. Capit. This research was supported by the CNRS national program “Physique et Chimie du Milieu Interstellaire.” One of the authors (M.W.) was supported by the Ministère de l’Enseignement Supérieur et de la Recherche.

¹ A. Faure and L. Wiesenfeld, J. Chem. Phys. **121**, 6771 (2004).

² M. E. Mandy and S. K. Pogrebnya, J. Chem. Phys. **120**, 5585 (2004).

³ P. L. Chapovsky and L. J. F. Hermans, Annu. Rev. Phys. Chem. **50**, 315 (1999).

⁴ M. E. Mandy, P. G. Martin, and W. J. Keogh, J. Chem. Phys. **100**, 2671 (1994).

⁵ A. Faure, L. Wiesenfeld, M. Wernli, and P. Valiron, J. Chem. Phys. **123**, 4309 (2005).

⁶ T. R. Phillips, S. Maluendes, A. D. McLean, and S. Green, J. Chem. Phys. **101**, 5824 (1994).

⁷ T. R. Phillips, S. Maluendes, and S. Green, Astrophys. J., Suppl. Ser. **107**, 467 (1996).

⁸ A. Faure, P. Valiron, M. Wernli, L. Wiesenfeld, C. Rist, J. Noga, and J. Tennyson, J. Chem. Phys. **122**, 1102 (2005).

⁹ M. L. Dubernet *et al.*, in *Proceedings of the IAU Symposium No. 231*, edited by D. C. Lis, G. A. Blake, and E. Herbst (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2005), p. 235.

¹⁰ L. Bonnet and J. C. Rayez, Chem. Phys. Lett. **227**, 183 (1997).

¹¹ S. Green, D. J. Defrees, and A. D. McLean, Astrophys. J., Suppl. Ser. **65**, 175 (1987).

¹² L. Bañares, J. C. Aoiz, P. Honvault, B. Bussery-Honvault, and J. M. Launay, J. Chem. Phys. **118**, 565 (2003).

¹³ C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (McGraw-Hill, New York, 1955).

¹⁴ Note that for an oblate rotor, 1_{10} is unambiguously assigned, while 1_{01} and 1_{11} are indistinguishable. The prolate/oblate difference can be readily understood from the symmetry relation [Eq. (1)] in Faure and Wiesenfeld (Ref. 1).

¹⁵ Upward rates should actually be obtained from the reverse transitions by using the detailed balance.

¹⁶ In the case of the reaction $C(^1D)+H_2$, QCT results were significantly improved by the Gaussian weighted binning of the vibrational action, while the effect on the rotational action was negligible (Ref. 12).

E.7 HC_3N , taux de rotations, A&A 2006

Astronomy and Astrophysics, soumis en juillet 2006

“Rotational Excitation of Cyanoacetylene by Hydrogen Molecules and Helium Atoms at Low Temperature”

M. Wernli, L. Wiesenfeld, A. Faure, P. Valiron

E.7.1 Résumé et références

Cet article était en préparation avant ma soutenance (d’où l’absence de références explicites dans le corpus du manuscrit) et a été soumis en juillet 2006. La version donnée ici est à quelques détails près celle soumise.

Il expose tout d’abord de façon succincte la stratégie de calcul des surfaces de potentiel et leur ajustement. Dans une seconde partie, les taux de collisions sont donnés, calculés par voies quantiques et classiques. Ces taux sont comparés à ceux de (73). On illustre le phénomène d’interférence et l’importance des grands ΔJ , l’absence de différence entre ortho et para hydrogène, le bon comportement des taux classiques et des ceux de (73), et le rapport entre He et H_2 . Un modèle d’équilibre statistique montre que les interférences ne sont pas responsables à elles seules de l’inversion de population pouvant se produire entre 10^4 et $10^6 \text{ cm}^3/\text{s}$.

Pour rappel, le calcul et l’ajustement des surfaces est détaillé dans le chapitre 3, quand les calculs de collision le sont dans le chapitre 4.

Les tables de matériel online donnant les coefficients d’ajustement des taux de 10 à 100K et pour $J \leq 50$, très volumineuses, ne sont pas données ici. Se reporter à la version publiée dans *Astronomy & Astrophysics*.

Rotational Excitation of HC_3N by H_2 and He at low temperatures

M. Wernli, L. Wiesenfeld, A. Faure, and P. Valiron

Laboratoire d'Astrophysique de l'Observatoire de Grenoble, UMR 5571 CNRS/UJF, Université Joseph-Fourier, Boîte postale 53, 38041 Grenoble cedex 09, France

Received July 25, 2006/ Accepted

ABSTRACT

Aims. Rates for rotational excitation of HC_3N by collisions with He atoms and H_2 molecules are computed for kinetic temperatures in the range 5–20 K and 5–100 K, respectively.

Methods. These rates are obtained from extensive quantum and quasi-classical calculations using new accurate potential energy surfaces (PES). The HC_3N –He PES is in excellent agreement with the recent literature. The HC_3N – H_2 angular dependence is approximated using 5 independent H_2 orientations. An accurate angular expansion of both PES suitable for low energy scattering is achieved despite the severe steric hindrance effects by the HC_3N rod.

Results. The rod-like symmetry of the PES strongly favours even ΔJ transfers and efficiently drives large ΔJ transfers. Despite the large dipole moment of HC_3N , rates involving ortho- H_2 are very similar to those involving para- H_2 , because of the predominance of the geometry effects. Excepted for the even ΔJ propensity rule, quasi classical calculations are in excellent agreement with close coupling quantum calculations. As a first application, we present a simple steady-state population model that shows population inversions for the lowest HC_3N levels at H_2 densities in the range 10^4 – 10^6 cm^{-3} .

Conclusions. The HC_3N molecule is large enough to present an original collisional behaviour where steric hindrance effects hide the details of the interaction. This finding, combined with the fair accuracy of quasi classical rate calculations, is promising in view of collisional studies of larger molecules.

Key words. molecular data - molecular processes

1. Introduction

Cyanopolyne molecules, with general formula HC_{2n+1}N , $n \geq 1$, have been detected in a great variety of astronomical environments and belong to the most abundant species in cold and dense interstellar clouds (Bell et al. 1997). One of these, HC_{11}N , is currently the largest unambiguously detected interstellar molecule (Bell & Matthews 1985). The simplest one, HC_3N (cyanoacetylene), is the most abundant of the family. In addition to interstellar clouds, HC_3N has been observed in circumstellar envelopes (Pardo et al. 2004), in Saturn satellite Titan (Kunde et al. 1981), in comets (Bockelée-Morvan et al. 2000) and in extragalactic sources (Mauersberger et al. 1990). Furthermore, HC_3N has been detected both in the ground level and in excited vibrational levels, thanks to the presence of low-lying bending modes (e.g. Wyrowski et al. 2003). Owing to a low rotational constant and a large dipole moment, cyanoacetylene lines are thus observable over a wide range of excitation energies and HC_3N is therefore considered as a very good probe of physical conditions in many environments.

Radiative transfer models for the interpretation of observed HC_3N spectra require the knowledge of collisional excitation rates participating to line formation. To the best of our knowledge, the only available collisional rates are those of Green

& Chapman (1978) for the rotational excitation of HC_3N by He below 100 K. In cold and dense clouds, however, the most abundant colliding partner is H_2 . Para- H_2 ($J = 0$) has generally been assumed to be quite similar to He except for the smaller reduced mass (Green & Chapman 1978). As a result, the rates for excitation by para- H_2 ($J = 0$) have been obtained so far by scaling the rates for He, while rates involving ortho- H_2 were unknown.

In the present study, we have computed new rate coefficients for rotational excitation of HC_3N by He, para- H_2 ($J = 0$) and ortho- H_2 ($J = 1$), in the temperature range 5–20 K for He and 5–100 K for H_2 . A comparison between the different partners is presented and the collisional selection rules are investigated in detail. The next section describes details of the PES calculations. The cross-section and rate calculations are presented in Section 3. A discussion and a first application of these rates is given in Section 4. Conclusions are drawn in Section 5. The following units are used throughout except otherwise stated: bond lengths and distances in Bohr; angles in degrees; energies in cm^{-1} ; and cross-sections in \AA^2 .

2. Potential energy surfaces

Two accurate interatomic potential energy surfaces (PES) have recently been calculated in our group, for the interaction of HC₃N with He and H₂. Both surfaces involved the same geometrical setup and similar *ab initio* accuracy. An outline of those PES is given below, while a detailed presentation will be published in a forthcoming article.

In the present work, we focus on low-temperature collision rates, well below the threshold for the excitation of the lower bending mode ν_7 at 223 cm⁻¹. The collision partners may thus safely be approximated to be rigid, in order to keep the number of degrees of freedom as small as possible. For small van der Waals complexes, previous studies have suggested (Jeziorska et al. 2000; Jankowski & Szalewicz 2005) that properly averaged molecular geometries provide a better description of experimental data than equilibrium geometries (r_e geometries). For the H₂O – H₂ system, geometries averaged over ground-state vibrational wave-functions (r_0 geometry) were shown to provide an optimal approximation of the effective interaction (Faure et al. 2005a; Wernli 2006).

Accordingly, we used the H₂ bond separation $r_{HH} = 1.44876$ Bohr obtained by averaging over the ground-state vibrational wave-function, similarly to previous calculations (Hodges et al. 2004; Faure et al. 2005a; Wernli et al. 2006). For HC₃N, as vibrational wave-functions are not readily available from the literature, we resorted to experimental geometries deduced from the rotational spectrum of HC₃N and its isotopologues (Thorwirth et al. 2000; see also Table 5.8 in Gordy & Cook 1984). The resulting bond separations are the following: $r_{HC_1} = 1.998385$; $r_{C_1C_2} = 2.276364$; $r_{C_2C_3} = 2.606688$; $r_{C_3N} = 2.189625$, and should be close to vibrationally averaged values.

For the HC₃N – He collision, only two coordinates are needed to fully determine the overall geometry. Let \mathbf{R} be the vector between the center of mass of HC₃N and He. The two coordinates are the distance $R = |\mathbf{R}|$ and the angle θ_1 between the HC₃N rod and the vector \mathbf{R} . In our conventions, $\theta_1 = 0$ corresponds to an approach towards the H end of the HC₃N rod. For the collision with H₂, two more angles have to be added, θ_2 and ϕ , that respectively orient the H₂ molecule in the rod- \mathbf{R} plane and out of the plane. The HC₃N – He PES has thus two degrees of freedom, the HC₃N – H₂ four degrees of freedom.

As we aim to solve close coupling equations for the scattering, we need ultimately to expand the PES function V over a suitable angular expansion for any intermolecular distance R . In the simpler case of the HC₃N – He system, this expansion is in the form:

$$V(R, \theta_1) = \sum_{l_1} v_{l_1}(R) P_{l_1}(\cos \theta_1) \quad , \quad (1)$$

where $P_{l_1}(\cos \theta_1)$ is a Legendre polynomial and $v_{l_1}(R)$ are the radial coefficients.

For the HC₃N – H₂ system, the expansion becomes:

$$V(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = \sum_{l_1 l_2 l} v_{l_1 l_2 l}(R) s_{l_1 l_2 l}(\theta_1, \theta_2, \phi), \quad (2)$$

where the basis functions $s_{l_1 l_2 l}$ are products of spherical harmonics and are expressed in Eq. (A9) of Green (1975). Two

new indices l_2 and l are thus needed, associated respectively with the rotational angular momentum of H₂ and the total orbital angular momentum, see also eq. (A2) and (A5) of Green (1975).

Because the Legendre polynomials form a complete set, such expansions should always be possible. However, Chapman & Green (1977) failed to converge above expansion (1) due to the steric hindrance of He by the impenetrable HC₃N rod, and Green & Chapman (1978) abandoned quantum calculations, resorting to quasi classical trajectories (QCT) studies. Similar difficulties arise for the interaction with H₂. Actually, as can be seen on figure 1 for small R values, the interaction is moderate or possibly weakly attractive for $\theta_1 \sim 90^\circ$ and is extremely repulsive or undefined for $\theta_1 \sim 0, 180^\circ$, leading to singularities in the angular expansion and severe Gibbs oscillations in the numerical fit of the PES over Legendre expansions.

Accordingly, we resorted to a cautious sampling strategy for the PES, building a spline interpolation in a first step, and postponing the troublesome angular Legendre expansion to a second step. All details will be published elsewhere. Let us summarize this first step for He, then for H₂.

For the HC₃N – He PES, we selected an irregular grid in the $\{R, \theta_1\}$ coordinates. The first order derivatives of the angular spline were forced to zero for $\theta_1 = 0, 180^\circ$ in order to comply with the PES symmetries. For each distance, angles were added until a smooth convergence of the angular spline fit was achieved, resulting to typical angular steps between 2 and 15°. Then, distances were added until a smooth bicubic spline fit was obtained, amounting to 38 distances in the range 2.75 – 25 Bohr and a total of 644 geometries. The resulting PES is perfectly suited to run quasi classical trajectories.

We used a similar strategy to describe the interaction with H₂, while minimizing the number of calculations. We selected a few $\{\theta_2, \phi\}$ orientation sets, bearing in mind that the dependence of the final PES with the orientation of H₂ is weak. In terms of spherical harmonics, the PES depends only on $Y_{l_2 m_2}(\theta_2, \phi)$, with $l_2 = 0, 2, 4, \dots$ and $m_2 = 0, 1, 2, \dots, |m_2| \leq l_2$. Terms in $Y_{l_2 m_2}$ and $Y_{l_2 - m_2}$ are equal by symmetry. Previous studies (Faure et al. 2005b; Wernli et al. 2006) have shown that terms with $l_2 > 2$ are small, and we consequently truncated the $Y_{l_2 m_2}$ series to $l_2 \leq 2$. Hence, only four basis functions remain for the orientation of H₂: Y_{00} , Y_{20} , Y_{21} and Y_{22} .

Under this assumption, the whole HC₃N – H₂ surface can be obtained knowing its value for four sets of $\{\theta_2, \phi\}$ angles at each value of R . We selected actually five sets, having thus an over-determined system allowing for the monitoring of the accuracy of the l_2 truncation. Consequently, we determined five independent PES, each being constructed similarly to the HC₃N – He one as a bicubic spline fit over an irregular grid in $\{R, \theta_1\}$ coordinates. The angular mesh is slightly denser than for the HC₃N – He PES for small R distances to account for more severe steric hindrance effects involving H₂. In total, we computed 3420 $\{R, \theta_1, \theta_2, \phi\}$ geometries. Finally, the HC₃N – H₂ interaction can be readily reconstructed from these five PES by expressing its analytical dependence over $\{\theta_2, \phi\}$ (Wernli 2006).

For each value of the intermolecular geometry $\{R, \theta_1\}$ or $\{R, \theta_1, \theta_2, \phi\}$, the intermolecular potential energy is calculated at

the conventional CCSD(T) level of theory, including the usual counterpoise correction of the Basis Set Superposition Error (Jansen & Ross 1969; Boys & Bernardi 1970). We used augmented correlation-consistent atomic sets of triple zeta quality (Dunning's aug-cc-pVTZ) to describe the HC_3N rod. In order to avoid any possible steric hindrance problems at the basis set level, we did not use bond functions and instead chose larger Dunning's aug-cc-pV5Z and aug-cc-pVQZ basis set to better describe the polarizable (He , H_2) targets, respectively. All calculations employed the direct parallel code DIRCCR12 (Noga et al. 2003-2006).

Comparison of the $\text{HC}_3\text{N} - \text{He}$ PES with existing surfaces (Akin-Ojo et al. 2003; Topic & Wolfgang 2005) showed an excellent agreement. The $\text{HC}_3\text{N} - \text{para-H}_2$ ($J = 0$) interaction (obtained by averaging the $\text{HC}_3\text{N} - \text{H}_2$ PES over θ_2 and ϕ) is qualitatively similar to the $\text{HC}_3\text{N} - \text{He}$ PES with a deeper minimum (see values at the end of present Section). As illustrated in Figure 1, these PES are largely dominated by the rod-like shape of HC_3N , implying a prolate ellipsoid symmetry of the equipotentials.

In a second step, let us consider how to circumvent the difficulty of the angular expansion of the above PES, in order to obtain reliable expansions for He and H_2 (eqs 1 and 2).

Using the angular spline representation, we first expressed each PES over a fine θ_1 mesh suitable for a subsequent high l_1 expansion. As expected from the work of Chapman & Green (1977), high l_1 expansions (1) resulted in severe Gibbs oscillations for R in the range 5–7 Bohr, spoiling completely the description of the low energy features of the PES. Then, having in mind low energy scattering applications, we regularized the PES by introducing a scaling function S_f . We replaced $V(R, \theta_1, \dots)$ by $S_f(V(R, \theta_1, \dots))$, where $S_f(V)$ returns V when V is lower than a prescribed threshold, and then smoothly saturates to a limiting value when V grows up into the repulsive walls. Consequently, the regularized PES retains only the low energy content of the original PES, unmodified up to the range of the threshold energy; it should not be used for higher collisional energies. However, in contrast to the original PES, it can be easily expanded over Legendre functions to an excellent accuracy and is thus suitable for quantum close coupling studies. We selected a threshold value of 300 cm^{-1} , and improved the quality of the expansion by applying a weighted fitting strategy (e.g. Hodges et al. 2004) to focus the fit on the details of the attractive and weakly repulsive regions of the PES. Using $l_1 \leq 35$, both the He and H_2 PES fits were converged to within 1 cm^{-1} for $V \leq 300 \text{ cm}^{-1}$. These expansions still describe the range $300 < V < 1000 \text{ cm}^{-1}$ to within an accuracy of a few cm^{-1} .

The corresponding absolute minima are the following (in cm^{-1} and Bohr): for $\text{HC}_3\text{N} - \text{He}$, $V = -40.25$ for $R = 6.32$ and $\theta_1 = 95.2^\circ$; for $\text{HC}_3\text{N} - \text{para-H}_2$ ($J = 0$), $V = -111.24$ for $R = 6.41$ and $\theta_1 = 94.0^\circ$; and for $\text{HC}_3\text{N} - \text{H}_2$, $V = -192.49$ for $R = 9.59$, $\theta_1 = 180^\circ$, and $\theta_2 = 0^\circ$.

3. Inelastic cross section and rates

In the following J_1, J'_1 denote the initial and final angular momentum of the HC_3N molecule, respectively, and J_2 denote the

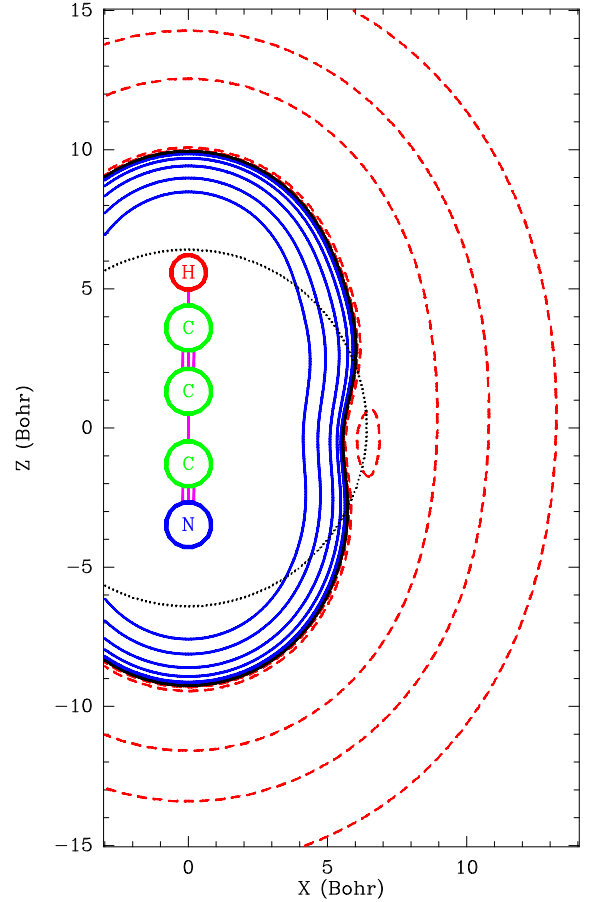


Fig. 1. The $\text{HC}_3\text{N} - \text{para-H}_2$ PES. The HC_3N molecule is shown at scale. Equipotentials (in cm^{-1}): in dashed red, -100, -30, -10, -3; in solid black, 0; in blue, 10, 30, 100, 300, 1000, 3000. The dotted circle centered at the HC_3N center of mass with radius $R = 6.41$ Bohr illustrates the angular steric hindrance problem occurring when the collider rotates from the vicinity of the minimum towards the HC_3N rod.

angular momentum of H_2 . We also denote the largest value of J_1, J'_1 as $J_{1\text{up}}$.

The most reliable approach to compute inelastic cross sections $\sigma_{J_1 J'_1}(E)$ is to perform quantum close coupling calculations. In the case of molecules with a small rotational constant, like HC_3N ($B = 4549.059 \text{ MHz}$, see e.g. Thorwirth et al. 2000), quantum calculations become soon intractable, because of the large number of open channels involved. While observations at cm-mm wavelengths culminates with $J_{1\text{up}} \lesssim 24$ (Audinos et al. 1994), sub-mm observations can probe transition as high as $J_{1\text{up}} = 40$, at a frequency of 363785 GHz and a rotational energy of 202.08 cm^{-1} (Pardo et al. 2004; Kuan et al. 2004; Caux 2006). It is thus necessary to compute rates with transitions up to $J_1 = 50$ ($E = 386.8 \text{ cm}^{-1}$), in order to properly converge radiative transfer models. Also, we aim at computing rates up to a temperature of 100 K for H_2 . We resorted to two methods in order to perform this task. For $J_{1\text{up}} \leq 15$, we performed quantum inelastic scattering calculations, as presented

Table 1. Details of the quantum MOLSCAT cross section calculation parameters. $J_{\text{up}}(\text{HC}_3\text{N}) \leq 15$ (10 for He). Methods: CC, Coupled channels, CS, Coupled states approx., IOS, Infinite Order Sudden approx.

$\sigma_{J_1 J'_1}(E)$, HC_3N –para- H_2 collisions		
E_{tot} (cm^{-1})	Energy step (cm^{-1})	Method
0.3 \rightarrow 60	0.1	CC
60 \rightarrow 110	10	CC
40 \rightarrow 200	10	CS
50 \rightarrow 800	10 – 100	IOS
$\sigma_{J_1 J'_1}(E)$, HC_3N –ortho- H_2 collisions		
0 \rightarrow 30	1	CC
$\sigma_{J_1 J'_1}(E)$, HC_3N –He collisions		
0 \rightarrow 25	0.1	CC
25 \rightarrow 100	5	CC
100 \rightarrow 150	10	CC

in next subsection 3.1. For $J_{\text{up}} > 15$, we used the QCT method, as presented in subsection 3.2.

For He, of less astrophysical importance ($[\text{He}]/[\text{H}] \sim 0.1$), only quantum calculations were performed and were limited to the low temperature regime ($T=5\text{--}20$ K and $J_1 < 10$).

3.1. Rotational inelastic cross sections with Molscat

All calculations were made using the rigid rotor approximation, with rotational constants $B_{\text{HC}_3\text{N}} = 0.151739 \text{ cm}^{-1}$ and $B_{\text{H}_2} = 60.853 \text{ cm}^{-1}$, using the MOLSCAT code (Hutson & Green 1994). All quantum calculations for HC_3N –ortho- H_2 were performed with $J_{\text{H}_2} \equiv J_2 = 1$. Calculations for HC_3N –para- H_2 were performed with $J_2 = 0$. We checked at $E_{\text{tot}} = E_{\text{coll}} + E_{\text{rot}} = 30 \text{ cm}^{-1}$ that the inclusion of the closed $J_2 = 2$ channel led to negligible effects.

The energy grid was adjusted to reproduce all the details of the resonances, as they are essential to calculate the rates with high confidence (Dubernet & Grosjean 2002; Grosjean et al. 2003; Wernli et al. 2006). The energy grid and the quantum methods used are detailed in table 1. Using this grid, we calculated the whole resonance structure of all the transitions up to $J_1 = 15$ for the HC_3N –para- H_2 collisions. At least 10 closed channels were included at each energy to fully converge the HC_3N rotational basis. We used the hybrid log-derivative/Airy propagator (Alexander & Manolopoulos 1987). We increased the parameter STEPS at the lowest energies to constrain the step length of the integrator below 0.1 to 0.2 Bohr, in order to properly follow the details of the radial coefficients. Other propagation parameters were taken as the MOLSCAT default values.

Two examples of deexcitation cross-sections are shown in figure 2. We see that for energies between threshold and about 20 cm^{-1} above threshold, the cross-section displays many shape resonances. In a semi-classical point of view, those shape resonances manifest the trapping of the wave-packet between the inner repulsive wall and the outer centrifugal barrier, see Wiesenfeld et al. (2003); Abrol et al. (2001). At energies higher than about 20 cm^{-1} above threshold, all cross-sections become smooth functions of the energy.

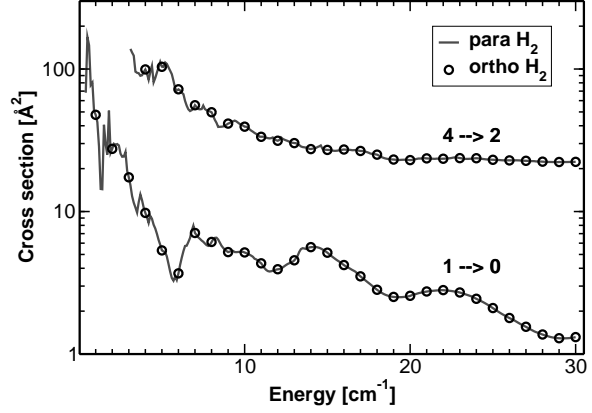


Fig. 2. HC_3N – H_2 collisions. Quantum deexcitation cross sections for transitions $J_1 = 1 \rightarrow 0$ (lower trace) and $J_1 = 4 \rightarrow 2$ (upper trace) as a function of the energy $E = E_{\text{coll}} + E_{\text{rot}}(\text{HC}_3\text{N})$. Full line, para- H_2 collisions (0.1 cm^{-1} energy spacing); open circles, ortho- H_2 .

Figure 2 also shows that ortho- H_2 inelastic cross-sections follow very closely the para- H_2 ones, including the position of resonances. Examination of all cross-sections reveals that the relative difference between $\sigma_{J_1 J'_1}(E, \text{para})$ and $\sigma_{J_1 J'_1}(E, \text{ortho})$ is less than 5%. This justifies *a posteriori* the much smaller amount of computational effort devoted to ortho- H_2 collisions as well as the neglect of $J_2 = 2$ closed para- H_2 channels. A detailed discussion of this behaviour is put forward in section 4.1.

3.2. Quantum rates and classical rates

The quantum collisional rates are calculated for $J_{\text{up}} \leq 15$, at astrophysically relevant temperatures, from 5 K to 100 K. We average the cross-sections described in the preceding section over the Maxwell distribution of velocities, up to a kinetic energy at least 10 times kT . The quantum calculations at the higher end of the energy range are approximated at the IOS level (see table 1), which is justified at these energies by the smallness of the rotational constant $B_{\text{HC}_3\text{N}}$. Also we used a coarse energy grid for the IOS calculations because the energy dependence of the cross-sections becomes very smooth.

For values of $J_1 > 15$, the close coupling approach enters a complexity barrier due to the rapid increase of the number of channels involved in calculations, while memory and CPU requirements scale as the square and the cube of this number, respectively. Resorting to quantum CS or IOS approximations is inaccurate, because the energy is close to threshold for high- J_1 channels. In the meanwhile, the accuracy of classical approximations improves for higher collisional energies. For the energy range where $J_1 > 15$ channels are open and for deexcitation processes involving those channels, we employ a Quasi-Classical Trajectory (QCT) method, which has been shown at several instances to be a valid approximation for higher collisional energies and large rates (Chapman & Green 1977; Lepp et al. 1995; Mandy & Progrebnya 2004; Faure et al. 2006).

For Monte-Carlo QCT methods, we must devise a way of defining an ensemble of initial conditions for classical trajectories, on the one hand, and of analyzing the final state of each trajectory, on the other hand. Contrary to the asymmetric rotor case (like water, see Faure & Wiesenfeld 2004), the analysis of final conditions for a linear molecule is straightforward. Using the simplest quantization approximation, we bin the final classical angular momentum J'_1 of HC₃N to the nearest integer. While the quantum formalism goes through a microcanonical calculation—calculating $\sigma_{J_1 J'_1}(E)$ for fixed energies, then averaging over velocity distributions—it is possible for QCT calculations to directly resort to a canonical formalism, i.e. to select the initial velocities of the Monte-Carlo ensemble according to the relevant Maxwell-Boltzmann distribution and find the rates as:

$$k_{J_1 J'_1} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \pi b_{\max}^2 \frac{N}{N_{\text{tot}}} \quad (3)$$

where b_{\max} is the maximum impact parameter used (with the impact parameter b distributed with the relevant $b db$ probability density) and N is the number of trajectories with the right final J'_1 value among all N_{tot} trajectories. The Monte-Carlo standard deviation is:

$$\frac{\delta k_{J_1 J'_1}}{k_{J_1 J'_1}} = \left(\frac{N_{\text{tot}} - N}{N_{\text{tot}} N} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

showing that the accuracy of the method improves for larger rates. The b_{\max} parameter was determined by sending small batches of 500 to 1,000 trajectories for fixed b values; values of $20 \leq b_{\max} \leq 26$ Bohr were found. We then sent batches of 10,000 trajectories for each temperature in the range 5–100 K, with a step of 5 K. Trajectories are integrated by means of a Bürlich-Stoer algorithm (Press et al. 1992), with a code similar to that of Faure et al. (2005b). Precision is checked by conservation of total energy and total angular momentum.

Some illustrative results are shown in tables 2 and 3 and are illustrated in figures 3 and 4.

As an alternative to QCT calculations, we tested J-extrapolation techniques, using the form of DePristo et al. (1979) generally used by astrophysicists (see for example Schöier et al. (2005), section 6). We found that even if it reproduces the interference pattern, the extrapolation systematically underestimates the rates, for $J_1 \geq 20$. Hence, QCT rates are more precise in the average.

For H₂, all deexcitation rates $k_{J_1 J'_1}(T)$, $J_1 \neq J'_1 \leq 50$, are fitted with the following formula (Wernli et al. 2006):

$$\log_{10}(k_{J_1 J'_1}(T)) = \sum_{n=0}^4 a_{J_1 J'_1}^{(n)} x^n \quad (5)$$

where $x = T^{-1/6}$. As some transitions have zero probability within the QCT approach, the above formula was employed when rates were bigger than $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ for at least one grid temperature. For these rates, null grid values were replaced by a very small value, namely $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, to avoid fitting irregularities. All rates not fulfilling this condition are set to zero.

Table 2. HC₃N – para-H₂ collisions. Quantum deexcitation rates in $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$, for $J'_1 = 0$, for successive initial J_1 and for various temperatures. Powers of ten are denoted in parenthesis.

J_1	$T = 10\text{K}$	$T = 20\text{K}$	$T = 50\text{K}$	$T = 100\text{K}$
1	2.03(-11)	1.59(-11)	1.32(-11)	1.24(-11)
2	4.94(-11)	4.83(-11)	6.23(-11)	8.04(-11)
3	1.20(-11)	1.04(-11)	8.23(-12)	7.43(-12)
4	2.25(-11)	2.57(-11)	2.85(-11)	2.87(-11)
5	7.01(-12)	6.80(-12)	5.62(-12)	4.77(-12)
6	9.15(-12)	1.18(-11)	1.42(-11)	1.38(-11)
7	3.14(-12)	3.40(-12)	3.46(-12)	3.26(-12)
8	2.45(-12)	3.71(-12)	5.92(-12)	6.61(-12)
9	1.63(-12)	1.63(-12)	1.95(-12)	2.18(-12)
10	5.35(-13)	8.13(-13)	2.00(-12)	2.96(-12)
11	7.81(-13)	7.01(-13)	9.42(-13)	1.36(-12)
12	1.37(-13)	1.58(-13)	6.17(-13)	1.32(-12)
13	2.74(-13)	2.51(-13)	4.17(-13)	8.26(-13)
14	4.14(-14)	4.65(-14)	2.24(-13)	6.28(-13)
15	7.63(-14)	8.26(-14)	1.76(-13)	4.85(-13)

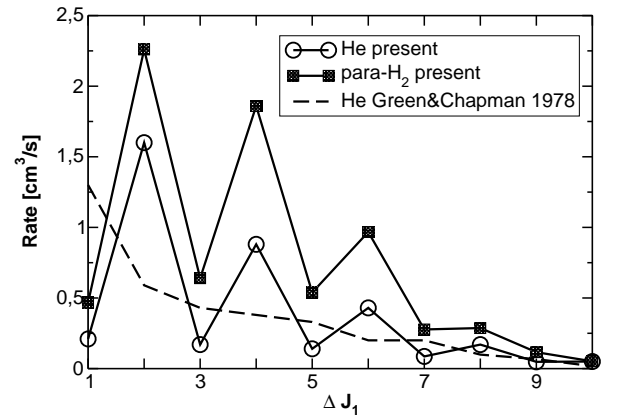


Fig. 3. HC₃N – He and HC₃N – H₂ collisions. Quantum close coupling excitation rates, from $J_1 = 0$, at 20 K. Dashed lines, QCT HC₃N – He calculations (Green & Chapman 1978); full lines, present calculations for He and H₂.

Note that below 20 K, QCT rates for low-probability transitions may show a non physical behaviour. All $a_{J_1 J'_1}^{(n)}$ coefficients are provided as online material, for a temperature range $5 \text{ K} \leq T \leq 100 \text{ K}$. We advise to use the same rates for collisions with ortho-H₂ as for para-H₂, since their difference is smaller than the uncertainty on the rates themselves. Rates with He were not fitted, but can be obtained upon request to the authors.

4. Discussion

4.1. Para and ortho H₂ cross-sections

A comparison of the $\sigma_{J_1 J'_1}(E)$ cross sections for HC₃N with ortho-H₂ and para-H₂ is given in figure 2. It can be seen that

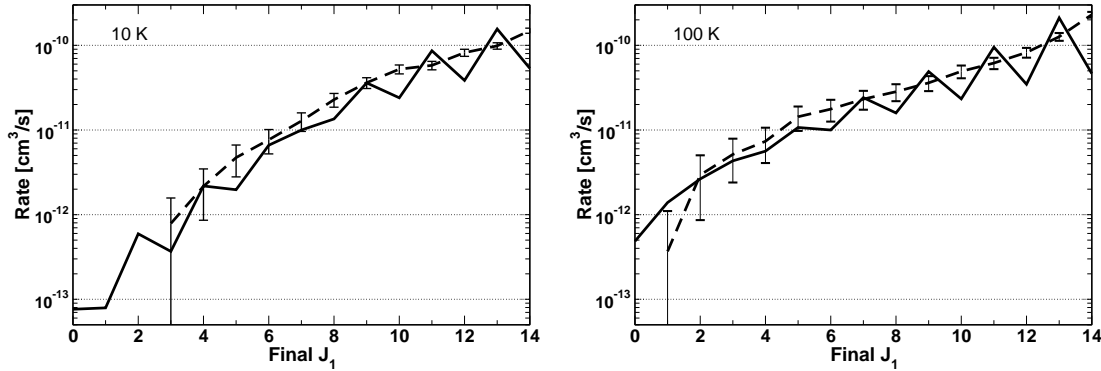


Fig. 4. HC₃N-para H₂ collisions. Deexcitation rates, from $J_1 = 15$, at 10 K (left panel) and 100 K (right panel). Full black line, quantum calculations; dashed line, Monte-Carlo quasi-classical calculations with error bars.

Table 3. HC₃N-para-H₂ collisions. Quantum or QCT^(†) deexcitation rates in cm³ s⁻¹, for $J_1 - J'_1 = 1, 2, 3, 4$, for various temperatures and representative values of J_1 . Powers of ten are denoted in parenthesis.

J'_1	J_1	$T = 10\text{K}$	$T = 20\text{K}$	$T = 50\text{K}$	$T = 100\text{K}$
0	1	2.03(-11)	1.59(-11)	1.32(-11)	1.24(-11)
0	2	4.94(-11)	4.83(-11)	6.23(-11)	8.04(-11)
0	3	1.20(-11)	1.04(-11)	8.23(-12)	7.43(-12)
0	4	2.25(-11)	2.57(-11)	2.85(-11)	2.87(-11)
5	6	6.34(-11)	5.48(-11)	4.80(-11)	4.64(-11)
5	7	1.30(-10)	1.38(-10)	1.72(-10)	2.04(-10)
5	8	3.93(-11)	3.66(-11)	3.27(-11)	3.21(-11)
5	9	6.83(-11)	7.61(-11)	8.63(-11)	8.93(-11)
10	11	5.77(-11)	5.35(-11)	4.75(-11)	4.61(-11)
10	12	1.50(-10)	1.53(-10)	1.81(-10)	2.11(-10)
10	13	3.91(-11)	3.80(-11)	3.50(-11)	3.40(-11)
10	14	8.51(-11)	8.84(-11)	9.42(-11)	9.47(-11)
15	16 [†]	1.45(-10)	1.49(-10)	1.80(-10)	2.28(-10)
15	17 [†]	1.06(-10)	1.03(-10)	9.60(-11)	1.18(-10)
15	18 [†]	8.71(-11)	9.38(-11)	7.93(-11)	8.24(-11)
15	19 [†]	7.59(-11)	6.81(-11)	6.23(-11)	7.10(-11)
25	26 [†]	1.14(-10)	1.50(-10)	1.83(-10)	2.30(-10)
25	27 [†]	1.13(-10)	1.05(-10)	1.18(-10)	1.31(-10)
25	28 [†]	8.55(-11)	8.38(-11)	8.34(-11)	7.76(-11)
25	29 [†]	7.67(-11)	7.45(-11)	8.31(-11)	7.02(-11)
35	36 [†]	1.16(-10)	1.34(-10)	1.73(-10)	2.32(-10)
35	37 [†]	9.63(-11)	1.12(-10)	1.21(-10)	1.11(-10)
35	38 [†]	8.33(-11)	9.20(-11)	8.56(-11)	9.19(-11)
35	39 [†]	8.77(-11)	8.51(-11)	7.65(-11)	7.51(-11)

the difference between the two spin species of H₂ may be considered as very small, in any case smaller than other PES

and cross-section uncertainties. This is an unexpected result, as sizeable differences between para-H₂ and ortho-H₂ inelastic cross-sections exist for other molecules. These differences were expected to increase for a molecule possessing a large dipolar moment, in view of the results obtained for the C₂ molecule (Phillips 1994), the CO molecule (Wernli et al. 2006), the OH radical (Offer et al. 1994), the NH₃ molecule (Offer & Flower 1989; Flower & Offer 1994) and the H₂O molecule (Phillips et al. 1996; Dubernet & Grosjean 2002; Grosjean et al. 2003; Dubernet et al. 2006), due to the interaction between the dipole of the molecule and the quadrupole of H₂ ($J_2 > 0$).

This apparently null result deserves an explanation. We focus on equation (9) of Green (1975). This equation describes the different matrix elements that couple the various channels in the close-coupling equations. Some triangle rules apply which restrict the number of terms in the sum of equation (9); the relevant angular coupling algebra is represented there as a sum of terms of the type

$$\begin{pmatrix} l & L & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & J'_1 & J_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & J'_2 & J_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} L' & L & l \\ J_{12} & J'_1 & J \end{matrix} \right\}, \quad (6)$$

where we have the potential function expanded in terms of Eqs. (4) and (A2) in Green (1975), by means of the coefficients $v_{l_1 l_2 l}$. The symbol (...) are 3- j symbols, the {...} is a 6- j symbol, see Messiah (1969). We also define $J_{12} = J_1 + J_2$. We have the following rules:

- The para-H₂ inelastic collisions are dominated by the $J_2 = 0$ channel (the $J_2 = 2$ channel is closed till $E_{\text{coll}} \gtrsim 365.12$ cm⁻¹). Then, only the $l_2 = 0$ may be retained ($J_2 = J'_2 = 0$), due to the third 3- j symbol in eq.(6).
- The ortho-H₂ remains in $J_2 = 1$, implying $l_2 = 0, 2$.
- For inelastic collisions, $J_1 \neq J'_1$ implies potential terms with $l \neq 0$, because of the 6- j term in Eq.(6). Indeed, $J_2 = J'_2$ and $J_1 \neq J'_1$ entail $J_{12} \neq J'_{12}$.

The key point is thus to compare the $v_{l_1 l_2 l}(R)$ coefficients (eq. 2) with $l \neq 0$ in the two cases:

- $l_2 = 0$ para and ortho contributions;
- $l_2 = 2$ ortho contribution only.

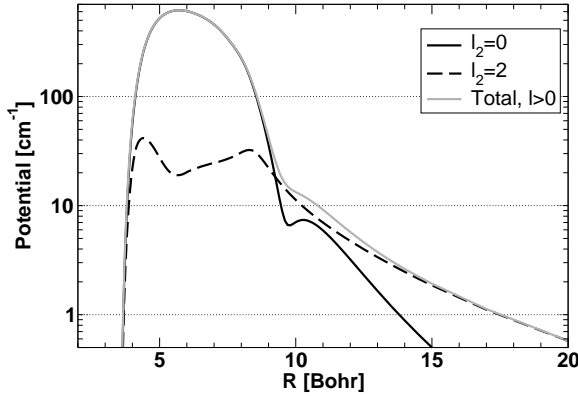


Fig. 5. Comparison of the coupling terms ($l \neq 0$) in the $\text{HC}_3\text{N}-\text{H}_2$ potential as a function of the intermolecular distance. CSS is $(\sum_{l \neq 0, J_1} v_{l_1 l_2 l}(R)^2)^{1/2}$. Terms with $l_2 = 0$ are common to ortho and para H_2 , while the $l_2 = 2$ curve represents purely ortho terms. See text.

Figure 5 displays such a comparison. We notice that the coupling is largely dominated by the $l_2 = 0$ contribution, terms which are common to collisions with para and ortho conformations. This is particularly true for $R < 10$ Bohr, the relevant part of the interaction for collisions at temperatures higher than a few Kelvin. At a higher intermolecular separation, terms implied only in collisions with ortho- H_2 become dominant, but in this regime the potential is also less than a few cm^{-1} . Sizeable differences in rates between ortho and para forms are thus expected only either at very low temperatures, or possibly at much higher temperatures, with the opening of H_2 ($J_2 = 2, 3$) channels.

4.2. Propensity rules

In figure 3, we compare the various rates that we obtain here with the ones previously published by Green & Chapman (1978). These authors used a coarse electron-gas approximation for the PES, and computed rates by a QCT classical approach. Despite these approximations, we see that the rates obtained by Green & Chapman (1978) are qualitatively comparable with the quantum rates obtained here, in an average way. However, as table 3 and figures 4 and 3 show clearly, only quantum calculations manifest the strong $\Delta J = 2$ propensity rule. This rule originates in the shape of the PES, being nearly a prolate ellipsoid, dominated by the rod shape of HC_3N and *not dominated* by the large dipole of HC_3N molecule (3.724 Debye). Because of the very good approximate symmetry $\theta_1 \leftrightarrow \pi - \theta_1$, the l_1 even terms (equation (6) and Green (1975)) are the most important ones, directing the inelastic transition toward even ΔJ_1 . This propensity has also been explained semi-classically by McCurdy & Miller (1977) in terms of an interference effect related to the even anisotropy of the PES. These authors show in particular that the reverse propensity can also occur if the odd anisotropy of the PES is sufficiently large. This reverse effect is indeed observed in Fig. 4 for transitions with $\Delta J > 10$.

Besides this strong $\Delta J = 2$ propensity rule, one can see from table 3 and figures 3, 4 that the rod-like interaction drives large ΔJ transfers. For instance, for $T > 20$ K, rates for $\Delta J > 6$ are generally larger than rates for $\Delta J = 1$, and rates for $\Delta J > 8$ are only one order of magnitude below those for $\Delta J = 2$. This behaviour is likely to emphasize the role of collisional effects versus radiative ones.

We can also observe that the ratio $k_{J_1 J'_1}(\text{He})/k_{J_1 J'_1}(\text{para-}\text{H}_2)$ is in average close to $1/2.4$, and thus not $\sim 1/\sqrt{2}$, as generally assumed. But it is also far from being a constant, as already observed for H_2O (Phillips et al. 1996) or CO (Wernli et al. 2006). Our data shows that the $1/\sqrt{2}$ scaling rule results in errors up to a factor 3.

4.3. Population inversion and critical densities

Because of the strong $\Delta J_1 = 0, 2, 4$ propensity rule, population inversion could be strengthened if LTE conditions are not met, even neglecting hyperfine effects¹ (Hunt et al. 1999). In order to see the density conditions giving rise to population inversion, we solved the steady-state equations for the population of the $J = 0, 1, \dots, 15$ levels of HC_3N , including collisions with H_2 (densities ranging from 10^2 to 10^6 cm^{-3}), a black-body photon bath at 2.7 K, in the optically thin approximation, (Goldsmith 1972) :

$$\frac{dn_i}{dt} = 0 = + \sum_{j \neq i} n_j [A_{ji} + B_{ji} n_\gamma (\nu_{ji}) + k_{ji} n_{\text{H}_2}] - n_i \sum_{j \neq i} [A_{ij} + B_{ij} n_\gamma (\nu_{ij}) + k_{ij} n_{\text{H}_2}] \quad (7)$$

where i, j are the levels, n_γ is the photon density at temperature T_γ and n_{H_2} is the hydrogen density at kinetic temperature T_{H_2} . Figure 6 shows the results at $T_{\text{H}_2} = 40$ K. The curve show the population per sub-levels $|J_1, m_{J_1}\rangle$. For a consequent range of H_2 densities, $10^4 \lesssim n_{\text{H}_2} \lesssim 10^6$, population inversion does occur, for $0 \leq J_1 \leq 2, 3, 4$. Our new rates are expected to improve the interpretation of the lowest-lying lines of HC_3N , especially so in the 9 - 20 GHz regions (cm-mm waves), see for example Walmsley et al. (1986); Takano et al. (1998); Hunt et al. (1999), and Kalenskii et al. (2004) for a recent study. Moreover, from the knowledge of both collision coefficients k_{ij} and Einstein coefficients A_{ij} , it is possible to derive a critical density of H_2 , defined as:

$$n_i^*(T) = \frac{\sum_{j < i} A_{ij}}{\sum_{j < i} k_{ij}} \quad (8)$$

The n^* density is the H_2 density at which photon deexcitation and collisional deexcitation are equal. The evolution of n^* with J_1 at $T = 40$ K is given in figure 7. It can be seen that for many common interstellar media, the LTE conditions are not fully met.

It must be underlined that similar effects should appear for the whole cyanopolyne ($\text{HC}_{5,7,9}\text{N}$) family, where cross-sections should scale approximately with the rod length

¹ Hyperfine effects in HC_3N inelastic collisions will be dealt with in a forthcoming paper, Wiesenfeld et al. (2006)

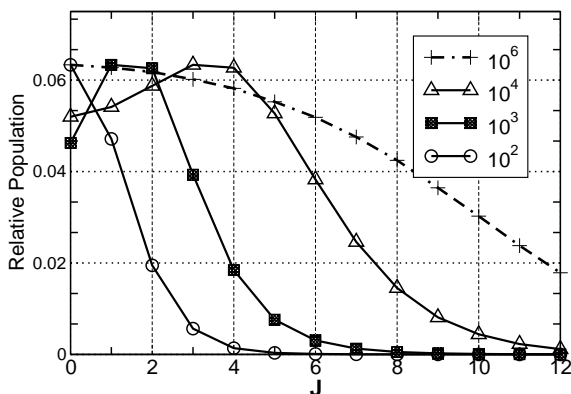


Fig. 6. Population par J_1, m_{J_1} -sub-level, following equation (7), for varying H_2 densities (in cm^{-3}) at a kinetic temperature of 40K.

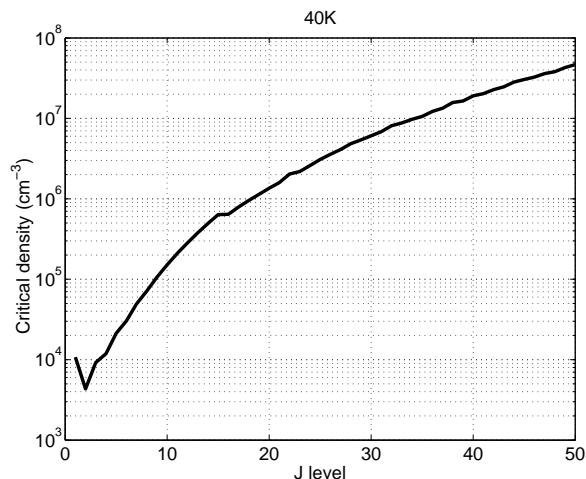


Fig. 7. H_2 critical density n^* (in cm^{-3}) for the HC_3N – para- H_2 collisions, at $T = 40$ K, equation (8). For $j \leq 15$, quantum rates, for $j > 15$, classical rates. The change of method explains the small discontinuity between $j = 15, 16$. The increase of critical density at $j = 1$ is related to the propensity rule, see figure 4.

(Bhattacharyya & Dickinson 1982). It is expected that the propensity rule $\Delta J_1 = 2, 4, \dots$ should remain valid. Also, the critical density should decrease for the higher members of the cyanopolyne family, as the Einstein A_{ij} coefficients, hence facilitating the LTE conditions.

5. Conclusion

We have computed two *ab initio* surfaces, for the HC_3N – He and HC_3N – H_2 systems. The latter was built using a carefully selected set of H_2 orientations, limiting the computational effort to approximately five times the HC_3N – He one. Both surfaces were successfully expanded on a rotational basis suitable for quantum calculations using a smooth regularization of the potentials. This approach circumvented the severe convergence problems already noticed by Chapman & Green (1977) for such

large molecules. The final accuracy of both PES is a few cm^{-1} for potential energy under 1000 cm^{-1} .

Rates for rotational excitation of HC_3N by collisions with He atoms and H_2 molecules were computed for kinetic temperatures in the range 5 to 20 K and 5 to 100 K, respectively, combining quantum close coupling and quasi-classical calculations. The rod-like symmetry of the PES strongly favours even ΔJ_1 transfers and efficiently drives large ΔJ_1 transfers. Quasi classical calculations are in excellent agreement with close coupling quantum calculations but do not account for the even ΔJ_1 interferences. For He, results compare fairly with Green & Chapman (1978) QCT rates, indicating a weak dependence to the details of the PES. For para- H_2 , rates are in average significantly larger than the generally assumed $\sqrt{2}$ scaling rule. Despite the large dipole moment of HC_3N , rates involving ortho- H_2 are very similar to those involving para- H_2 , due to the predominance of the rod interactions.

A simple steady-state population model shows population inversions for the lowest HC_3N levels at H_2 densities in the range 10^4 – 10^6 cm^{-3} . This inversion pattern manifests the importance of large angular momentum transfer, and is enhanced by the even ΔJ_1 quantum propensity rule.

The HC_3N molecule is large enough to present an original collisional behaviour, where steric hindrance effects hide the details of the interaction, and where quasi classical rate calculations achieve a fair accuracy even at low temperatures. With these findings, approximate studies for large and heavy molecules should become feasible, including the modeling of large ΔJ transfer collisions and ro-vibrational excitation of low energy bending or floppy modes.

Acknowledgements. This research was supported by the CNRS national program “Physique et Chimie du Milieu Interstellaire” and the “Centre National d’Etudes Spatiales”. LW was partly supported by a CNRS/NSF contract. MW was supported by the Ministère de l’Enseignement Supérieur et de la Recherche. CCSD(T) calculations were performed on the IDRIS and CINES French national computing centers (projects no. 051141 and x2005 04 20820). MOLSCAR and QCT calculations were performed on local workstations and on the “Service Commun de Calcul Intensif de l’Observatoire de Grenoble” (SCCI) with the valuable help from F. Roch.

References

- Abrol, R., Wiesenfeld, L., Lambert, B., & Kuppermann, A. 2001, J. Chem. Phys., 114
- Akin-Ojo, O., Bukowski, R., & Szalewicz, K. 2003, J. Chem. Phys., 119, 8379
- Alexander, M. H. & Manolopoulos, D. E. 1987, J. Chem. Phys., 86, 2044
- Audinos, P., Kahane, C., & Lucas, R. 1994, A&A, 287, L5
- Bell, M. B., Feldman, P. A., Travers, M. J., et al. 1997, ApJ, 483, L61+
- Bell, M. B. & Matthews, H. E. 1985, ApJ, 291, L63
- Bhattacharyya, S. S. & Dickinson, A. S. 1982, A&A, 107, 26
- Bockelée-Morvan, D., Lis, D. C., Wink, J. E., et al. 2000, A&A, 353, 1101
- Boys, S. & Bernardi, F. 1970, Mol. Phys., 19, 553
- Caux, E. 2006, private communication.

- Chapman, S. & Green, S. 1977, *J. Chem. Phys.*, 67, 2317
- DePristo, A. E., Augustin, S. D., Ramaswamy, R., & Rabitz, H. 1979, *J. Chem. Phys.*, 71, 850
- Dubernet, M.-L., Daniel, F., Grosjean, A., et al. 2006, submitted.
- Dubernet, M.-L. & Grosjean, A. 2002, *A&A*, 390, 793
- Faure, A., Valiron, P., Wernli, M., et al. 2005a, *J. Chem. Phys.*, 122, 1102
- Faure, A. & Wiesenfeld, L. 2004, *J. Chem. Phys.*, 121, 6771
- Faure, A., Wiesenfeld, L., Wernli, M., & Valiron, P. 2005b, *J. Chem. Phys.*, 123, 104309
- Faure, A., Wiesenfeld, L., Wernli, M., & Valiron, P. 2006, *J. Chem. Phys.*, 124, 214310
- Flower, D. R. & Offer, A. 1994, in *AIP Conf. Proc.* 312: *Molecules and Grains in Space*, ed. I. Nenner, 477–+
- Goldsmith, P. F. 1972, *ApJ*, 176, 597
- Gordy, W. & Cook, R. L. 1984, *Microwave Molecular Spectra* (New York: Wiley)
- Green, S. 1975, *J. Chem. Phys.*, 62, 2271
- Green, S. & Chapman, S. 1978, *ApJS*, 37, 169
- Grosjean, A., Dubernet, M.-L., & Ceccarelli, C. 2003, *A&A*, 408, 1197
- Hodges, M. P., Wheatley, R. J., Schenter, G. K., & Harvey, A. H. 2004, *J. Chem. Phys.*, 120, 710
- Hunt, M. R., Whiteoak, J. B., Cragg, D. M., White, G. L., & Jones, P. A. 1999, *MNRAS*, 302, 1
- Hutson, J. M. & Green, S. 1994, *MOLSCAT* computer code, version 14 (1994) (distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the Engineering and Physical Sciences Research Council UK)
- Jankowski, P. & Szalewicz, K. 2005, *J. Chem. Phys.*, 123, 4301
- Jansen, H. & Ross, P. 1969, *Chem. Phys. Lett.*, 3, 140
- Jeziorska, M., Jankowski, P., Szalewicz, K., & Jeziorski, B. 2000, *J. Chem. Phys.*, 113, 2957
- Kalenskii, S. V., Slysh, V. I., Goldsmith, P. F., & Johansson, L. E. B. 2004, *ApJ*, 610, 329
- Kuan, Y.-J., Huang, H.-C., Charnley, S. B., et al. 2004, *ApJ*, 616, L27
- Kunde, V. G., Aikin, A. C., Hanel, R. A., et al. 1981, *Nature*, 292, 686
- Lepp, S., Buch, V., & Dalgarno, A. 1995, *ApJS*, 98, 345
- Mandy, S. E. & Progrebnya, S. 2004, *J. Chem. Phys.*, 120, 5584
- Mauersberger, R., Henkel, C., & Sage, L. J. 1990, *A&A*, 236, 63
- McCurdy, C. W. & Miller, W. H. 1977, *J. Chem. Phys.*, 67, 463
- Messiah, A. 1969, *Mécanique Quantique*, Vol. 2 (Paris: Dunod)
- Noga, J., Valiron, P., Klopper, W., & Helgaker, T. 2003–2006, direct CC-R12 program repository on: <http://www-laog.obs.ujf-grenoble.fr/~valiron/ccr12/index.html>
- Offer, A. & Flower, D. R. 1989, *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 22, L439
- Offer, A. R., van Hemert, M. C., & van Dishoeck, E. F. 1994, *J. Chem. Phys.*, 100, 362
- Pardo, J. R., Cernicharo, J., Goicoechea, J. R., & Phillips, T. G. 2004, *ApJ*, 615, 495
- Phillips, T. R. 1994, *MNRAS*, 271, 827
- Phillips, T. R., Maluendes, S., & Green, S. 1996, *ApJS*, 107, 467
- Press, W., Teukolsky, S., Vetterling, W., & Flannery, B. 1992, *Numerical Recipes in Fortran*, 2nd edn. (Cambridge University Press)
- Schöier, F. L., van der Tak, F. F. S., van Dishoeck, E. F., & Black, J. H. 2005, *A&A*, 432, 369
- Takano, S., Masuda, A., Hirahara, Y., et al. 1998, *A&A*, 329, 1156
- Thorwirth, S., Müller, H., & Winnewisser, G. 2000, *J. Mol. Spec.*, 204, 133
- Topic, W. C. & Wolfgang, J. 2005, *J. Chem. Phys.*, 123, 064303
- Walmsley, C. M., Guesten, R., Angerhofer, P., Churchwell, E., & Mundy, L. 1986, *A&A*, 155, 129
- Wernli, M. 2006, Thèse de Doctorat, spécialité Astrophysique - Université Joseph Fourier, Grenoble 1
- Wernli, M., Valiron, P., Faure, A., et al. 2006, *A&A*, 446, 367
- Wiesenfeld, L., Faure, A., & Johann, T. 2003, *J. Phys. B, At. Mol. Opt. Phys.*, 36, 1319
- Wiesenfeld, L., Requena Torres, M., Morris, M., et al. 2006, in preparation
- Wyrowski, F., Schilke, P., Thorwirth, S., Menten, K. M., & Winnewisser, G. 2003, *ApJ*, 586, 344